

Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung höhermolekularer Olefine in Mikroemulsionen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Christian Miyagawa
aus Heidelberg

1. Referent: Professor Dr. A. Schumpe

2. Referent: Professor Dr. R. Schmutzler

eingereicht am: 23. Mai 2002

mündliche Prüfung (Disputation) am: 14. August 2002

Druckjahr: 2002

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

- C. MIYAGAWA, J. KUPKA UND A. SCHUMPE: Rhodium-catalyzed hydroformylation of higher olefins in microemulsions. 14th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2000), Reaction Engineering, Praha, Czech Republic, 2000 (Vortrag).
- C. MIYAGAWA, J. KUPKA UND A. SCHUMPE: Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsionen. XXXIV. DECHEMA - Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2001 (Poster).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die durch Rat oder Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe für die Anregung zu dieser Arbeit und die wohlwollende Unterstützung und Förderung während unserer Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Reinhard Schmutzler danke ich für die Übernahme des zweiten Referats.

Den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Schumpe, Dr. Matthias Brandt, Dr. Eberhard Rischbieter, Uwe Jordan, Aydin Kaya, Volker Brehme, Jörg Kupka, Oliver Lorenz und Volker Klaukien, danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie für die stete Diskussionsbereitschaft.

Für die Unterstützung beim Aufbau der Meßapparatur danke ich Herrn Rolf Harrendorf. Ferner möchte ich mich bei Frau Birgit Niehoegen für die zahlreichen AAS-Messungen bedanken.

Für die Aufnahme der ^{31}P NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. Atilla Karaçar und Herrn Sahin Okucu vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie.

Mein spezieller Dank richtet sich an meine liebe Frau Tina für ihre fortwährende persönliche Unterstützung.

*Glücklich ist, wer nicht lebt wie Menschen,
die von Gott nichts wissen wollen.
Glücklich ist, wer sich kein Beispiel an denen nimmt,
die gegen Gottes Willen verstoßen.
Glücklich ist, wer sich fernhält von denen,
die über alles Heilige herziehen.
Glücklich ist, wer Freude hat am Gesetz des Herrn
und darüber nachdenkt - Tag und Nacht.
Er ist wie ein Baum, der nah am Wasser steht,
der Frucht trägt jedes Jahr und dessen Blätter nie verwelken.
Was er sich vornimmt, das gelingt.*

(Die Bibel, Psalm 1, 1-4)

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	VIII
--------------------------	-------------

0 Einleitung	1
---------------------	----------

1 Die Hydroformylierung	6
--------------------------------	----------

1.1 Produkte und Marktsituation	6
1.2 Katalysatorsysteme	11
1.2.1 Modifizierte und unmodifizierte Rhodium- und Kobaltkatalysatoren	12
1.3 RCH/RP-Prozeß	19
1.4 Hydroformylierung höhermolekularer Olefine	21
1.4.1 Mechanische Vergrößerung der Phasengrenzfläche	22
1.4.2 Supported Aqueous Phase Catalysis (SAPC)	22
1.4.3 Verwendung neuartiger Lösemittel	23
1.4.4 Amphiphile Liganden	26
1.4.5 Immobilisierung des Katalysators auf polymeren Trägern	29
1.4.6 Verwendung von Lösungsvermittlern	29
1.4.7 Industrielle Verfahren	31
1.5 Kinetik der Hydroformylierung	35

2 Emulsionen und Mikroemulsionen	38
---	-----------

2.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen	40
2.2 Dynamisches Verhalten	47
2.3 Reaktionen in Mikroemulsionen und mizellaren Lösungen	48
2.4 Modelle für Reaktionen in Mikroemulsionen	52

3 Material und Methoden	55
--------------------------------	-----------

3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien	55
3.2 Bestimmung des Phasenverhaltens	59
3.2.1 Aufbau der Meßapparatur	59

3.2.2 Versuchsdurchführung	60
3.3 Phasenverhalten unter Druck	60
3.4 Reaktionen in Mikroemulsionen	61
3.4.1 Aufbau der Versuchsanordnung	61
3.4.2 Herstellung des Katalysators (Präformierung)	63
3.4.3 Hydroformylierung	64
3.5 Auswertung	65
3.5.1 Analyse mit dem Gaschromatographen	65
3.5.2 Auswertung über die Druckabnahme im Gasreservoir	66
3.6 Löslichkeitsbestimmungen	67
3.6.1 Löslichkeit der Gase	67
3.6.2 Löslichkeit der organischen Edukte in der wässrigen Phase	68
3.6.3 Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Phase	68
3.6.4 Bestimmung des Rhodiumgehaltes in der organischen Phase	69
4 Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Alkylpolyoxethylaten	70
4.1 Einfluß der Tensidkomponente	70
4.2 Einfluß des Katalysators auf das Phasenverhalten	72
4.3 Einfluß der Ölkomponekte	73
4.4 Einfluß des Wasser/Öl-Verhältnisses	79
5 Hydroformylierung in Mikroemulsionen	81
5.1 Methodik der Auswertung	81
5.2 Eigenschaften der Katalysatorlösung	84
5.3 Hydroformylierung von 1-Octen in tensidfreier flüssig/flüssig-Dispersion	87
5.4 Vorversuche und Tensidwahl	87
5.5 Einfluß des Tensidgehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit	91
5.6 Einfluß der Rührerdrehzahl	98
5.7 Einfluß der Temperatur	99
5.8 Einfluß der Katalysatorkonzentration	104
5.9 Einfluß des Ligand/Rhodium-Verhältnisses	107
5.10 Druckeinflüsse	110
5.11 Einfluß des Octengehaltes in der organischen Phase	114
5.12 Verwendung anderer höherer Olefine	115

5.13 Katalysatorrecycling und -aktivität	117
<u>6 Modellierung der Reaktionskinetik</u>	<u>128</u>
6.1 Allgemeines kinetisches Modell	128
6.2 Modellierung des Reaktionsverlaufes	140
<u>7 Zusammenfassung</u>	<u>150</u>
<u>8 Literaturverzeichnis</u>	<u>153</u>
<u>Anhang: Verzeichnis der Experimente</u>	<u>164</u>

Symbolverzeichnis

Symbole

a_s	Kopffläche eines Tensidmoleküls; m^3
A	Fläche, Phasengrenzfläche; m^2
C_iE_j	Alkylpolyglycolether $(H-(CH_2)_i-(OCH_2CH_2)_j-OH)$
c_O	Konzentration in der Ölphase; $kmol \cdot m^{-3}$
c_S	Konzentration in der Tensidphase; $kmol \cdot m^{-3}$
c_W	Konzentration in der Wasserphase; $kmol \cdot m^{-3}$
$c(X)$	Konzentration der Komponente X in der Flüssigkeit; $kmol \cdot m^{-3}$
E_a	Aktivierungsenergie; $kJ \cdot mol^{-1}$
F	Korrekturfaktor in der GC-Analytik
$F_{Lutensol}$	Fläche der Kopfgruppe des Tensids; m^2
K_C	Verteilungskoeffizient
K_H	Henry-Konstante; $bar \cdot L \cdot mol^{-1}$
K_i	Gleichgewichtskonstante
k_S	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in der Tensidphase
M_{mittel}	Mittlere Molmasse; $kg \cdot kmol^{-1}$
$m(t)$	Reaktionsmasse zum Zeitpunkt t; kg
$m(t_0)$	Reaktionsmasse zum Zeitpunkt $t = 0$; kg
$m(k)$	Masse der konstanten Komponente (wässrige Phase, Tensid); kg
$m(X)$	Masse der Komponente X; kg
$M(X)$	Molare Masse der Komponente X; $kg \cdot kmol^{-1}$
$Mf(X)$	Methodenfaktor der Komponente X
n_{eff}	effektive Stoffmenge des Tensids; mol
n_{ges}	Gesamtstoffmenge; mol
n_O	Stoffmenge in der Ölphase; mol
n_S	Stoffmenge in der Tensidphase; mol
n_W	Stoffmenge in der Wasserphase; mol
$n(X)$	Stoffmenge der Komponente X; mol
N_A	Avogadrokonstante; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot mol^{-1}$
N_1	n-Nonanal
N_2	iso-Nonanal

N ₃	2-Ethylheptanal
N ₄	2-Propylhexanal
Oc	1-Octen
O ₁	1-Octen
O ₂	2-Octen
O ₃	3-Octen
O/W	Öl in Wasser
p _E	Enddruck; bar
p(X)	Partialdruck der Komponente X; bar
Δp	Druckdifferenz; bar
P:Rh	molares Phosphor zu Rhodium-Verhältnis
r ₀	Produktbildungsgeschwindigkeit; mol·h ⁻¹
r _{ber.}	berechnete Produktbildungsgeschwindigkeit; mol·h ⁻¹
r _{exp.}	gemessene Produktbildungsgeschwindigkeit; mol·h ⁻¹
R	allgemeine Gaskonstante; 8,31441 J K ⁻¹ mol ⁻¹
R ₀	Anfangsgeschwindigkeit bis zu einer Ausbeute von 5 % Aldehyd; h ⁻¹
T	Temperatur; K
\tilde{T}	Temperaturkoordinate des Tensidanteils $\tilde{\gamma}$; K
T _α	obere Entmischungstemperatur; K
T _β	untere Entmischungstemperatur; K
ΔT _{max}	maximale Temperaturdifferenz des Ein- bzw. Dreiphasengebietes
TOF	Turnover Frequency, berechnet mit der zu Versuchsende vorliegenden Stoffmenge an Aldehyd; h ⁻¹
v _S	Volumen eines Amphiphilmoleküls; m ³
V	Volumen; m ³
V _{fl}	Volumen der Flüssigkeit; m ³
V _O	Volumen der Ölphase; m ³
V _S	Volumen der Tensidphase; m ³
V _W	Volumen der Wasserphase; m ³
V _{Reservoir}	Volumen des Gasvorratsgefäßes; 2,2599 10 ⁻³ m ³
W _O	molares Wasser/Tensid-Verhältnis
W/O	Wasser in Öl
w(X)	Massenanteil der Komponente X

$w(X)_{\text{kor}}$	korrigierter Massenanteil der Komponente X in der Probe
X	Umsatz
Y(X)	Ausbeute der Komponente X

Abkürzungen

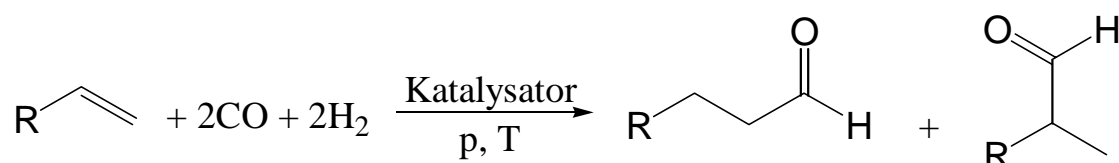
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Dublett
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
2-EH	2-Ethylhexanol
GC	Gaschromatographie
HLB	hydrophile-lipophile balance
iN	iso-Nonanal
INA	Isononylalkohol
LPO	Low Pressure Oxo (Verfahren)
nN	n-Nonanal
ppm	parts per million
PTC	Phasentransferkatalyse
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren
s	Singulett
SAPC	Supported Aqueous Phase Catalysis
ScCO ₂	überkritisches Kohlendioxid
SDS	Natriumdodecylsulfat
SHOP	Shell Higher Olefin Process
St	Standard
TPPTS	Tris(<i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphin Trinatriumsalz
TPPOTS	Tris(<i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphinoxid Trinatriumsalz
TPPMS	Diphenyl(<i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphin Mononatriumsalz
TRPTC	Thermoregulierte Phasentransferkatalyse
UCC	Union Carbide Corporation

Griechische Symbole

α	Massenanteil des Öls im Wasser/Öl-Gemisch
α_0	Massenanteil des Öls im Wasser/Öl-Gemisch zu Zeitpunkt $t = 0$
γ	Massenanteil des Tensids im Wasser/Öl/Tensid-Gemisch
γ_0	Massenanteil des Tensids im Wasser/Öl/Tensid-Gemisch zu Zeitpunkt $t = 0$
$\tilde{\gamma}$	Mindesttensidanteil für die Entstehung eines Einphasengebietes
ξ	Charakteristische mittlere Domänengröße; m
ϕ_{\min}	Fehlerquadratsumme, $\phi_{\min} = \sum_{i=1}^n (r_{\text{ber.}} - r_{\text{exp.}})^2$
ϕ_s	Volumenanteil des Tensids
θ_i	Komplexierungsgrad
σ	Standardabweichung

0 Einleitung

Bei der Hydroformylierung werden aus Olefinen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit Hilfe eines homogenen Übergangsmetallkatalysators Aldehyde hergestellt. Die Koordination des Olefins an den Katalysator kann prinzipiell über jedes der beiden an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome erfolgen, so daß aus 1-Olefinen meist eine Mischung aus linearen und verzweigten Produkten erhalten wird.



Seit ihrer Entdeckung 1938 durch Otto Roelen hat sich die Hydroformylierung zu einer der wichtigsten Anwendungen der homogenen Katalyse in der Großchemie entwickelt. Die primär entstehenden Aldehyde werden nahezu ausschließlich weiterverarbeitet. Im Bereich der Industriechemikalien sind die Folgeprodukte vor allem Alkohole, Carbonsäuren und Aldolprodukte, welche zusammengefaßt auch als „Oxo-Produkte“ bezeichnet werden. Zur Zeit betragen die weltweiten Kapazitäten für Oxo-Produkte nahezu 8 Mio. Tonnen pro Jahr (Protzmann 2001). Mit etwa drei Vierteln der Gesamtkapazität nimmt die Umsetzung von Propylen zu Butyraldehyd eine führende Rolle ein.

Eines der Hauptprobleme in der Hydroformylierung und in der homogenen Katalyse allgemein, stellt die Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators dar. Meist folgt nach der Reaktion die destillative Abtrennung der Reaktionsprodukte. Diese kann jedoch nur bei niedrigen Temperaturen oder thermostabilen Katalysatoren angewandt werden. Einen Meilenstein in der Entwicklung der Hydroformylierung stellt das unter dem Namen Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) bekannt gewordene zweiphasige Verfahren zur Hydroformylierung von Propylen dar, da es ein einfaches und sehr effizientes Recyclingkonzept beinhaltet. Durch die Modifizierung von Phosphinliganden wird dem Katalysator eine gute Wasserlöslichkeit zugeeignet, während er in organischen Flüssigkeiten praktisch unlöslich ist. Der Katalysator wird somit in der wäßrigen Phase immobilisiert. Die entstehenden Produkte sind nicht in der wäßrigen Katalysatorphase löslich und können durch Phasenseparation abgetrennt werden. In die darauf folgende Destillation gelangen nur noch die Produkte, so daß der Katalysator selbst von thermischer Belastung verschont bleibt. Die problemlose Abtrennung und

Rückführung des Katalysators, schematisch in Abbildung 0.1 dargestellt, ermöglichte die Verwendung des im Vergleich zu Kobalt 1000mal aktiveren (Protzmann 2001) und ca. 3000mal¹⁾ teureren Rhodiums.

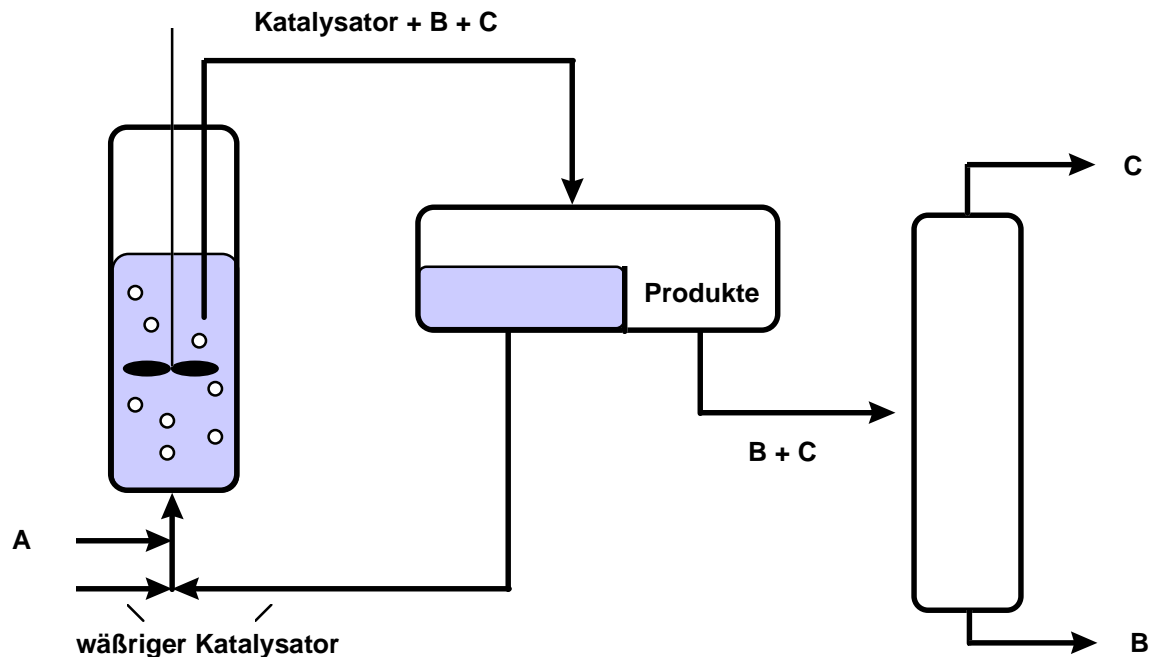


Abb. 0.1: Prinzip der Zweiphasenkatalyse für eine Reaktion $A \rightarrow B + C$ (nach Cornils 1996)

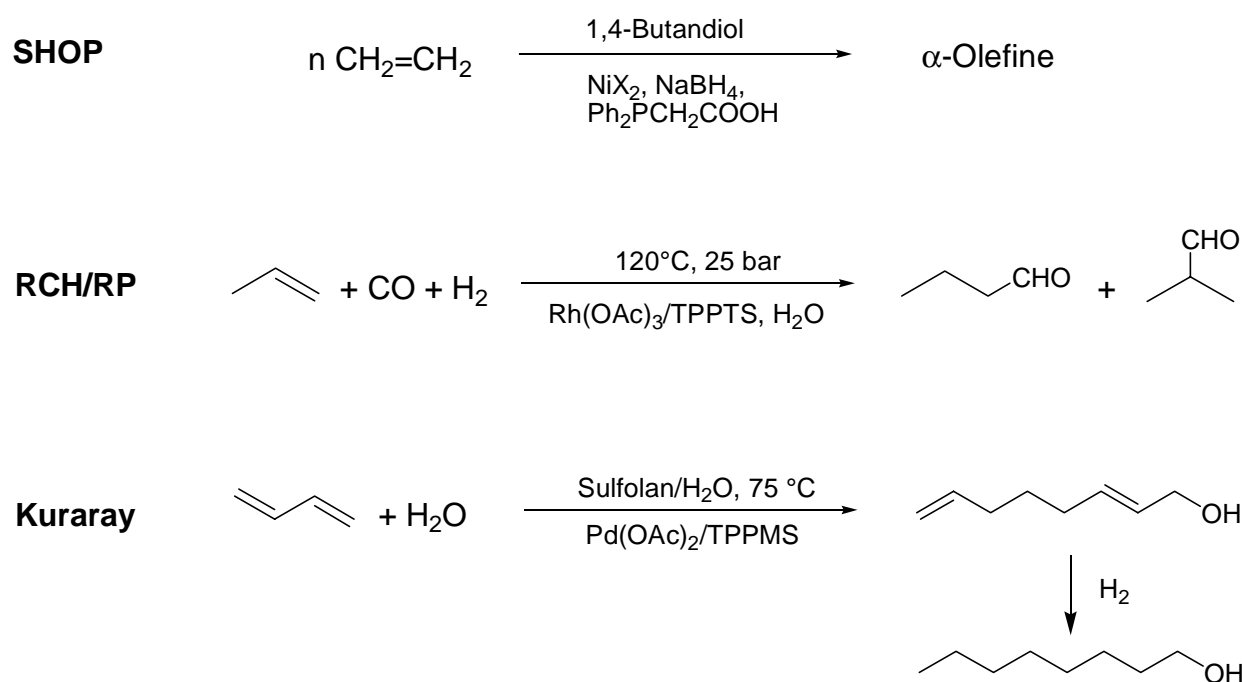
Die Vorteile der homogenen Zweiphasenkatalyse macht man sich außer im RCH/RP-Verfahren auch in weiteren großtechnischen Prozessen zu Nutze. Im Shell Higher Olefin Process (SHOP) werden durch Oligomerisierung von Ethylen mit Hilfe eines Nickelkatalysators höhere lineare α -Olefine hergestellt (Keim 1984). Die Reaktion wird in einem polaren Lösemittel, vorzugsweise 1,4-Butandiol, durchgeführt, in dem die Reaktionsprodukte unlöslich sind. Der SHOP-Prozeß war die erste Anwendung der homogenen flüssig/flüssig-Zweiphasenkatalyse (Krauter 1998). Die zweite die Produkte enthaltende Phase entsteht erst während der Reaktion. Das Verfahren kombiniert in effizienter Weise die Reaktionen Oligomerisierung, Isomerisierung und Metathese und zeichnet sich durch hohe Selektivitäten zu den gewünschten linearen und endständigen Olefinen aus (Turner 1983). Diese werden vor allem zu Tensiden, aber auch zu Weichmachern

¹⁾ Stand: Juni 2000, Metallpreise in US \$ Pro Mol (Quelle: Behr 2000)

und Schmierölen weiterverarbeitet (Krauter 1998). Zwei Anlagen in Geismar (USA) und Stanlow (GB) produzieren zusammen rund eine Mio. jato an α -Olefinen.

Eine weitere industrielle Anwendung der Zweiphasenkatalyse ist die Telomerisation von Butadien und Wasser nach dem Kuraray-Verfahren (Hydrodimerisierung). Hierbei wird ein wasserlöslicher Palladiumkatalysator verwendet, der eine hohe Selektivität für die linearen Produkte aufweist (Cornils 1996, 1998). Als Lösungsmittel, welches in der Lage sein muß, sowohl Wasser als auch Butadien zu lösen, wird Sulfolan eingesetzt. Das Hauptprodukt, 2,7-Octadien-1-ol, wird abgetrennt und kann zu 1-Octanol oder 1,9-Nonandiol weiterverarbeitet werden (Kuraray 1982). Die industrielle Hydrodimerisierung von Butadien gelang erstmals im Jahre 1991. Die Kuraray Ind. betreibt eine Anlage mit einer Kapazität von ca. 5000 jato.

All diese Verfahren, deren Reaktionsgleichungen in Schema 0.1 zusammengestellt sind, verdeutlichen beispielhaft die Vorteile einer zweiphasigen Reaktionsführung.



Schema 0.1: SHOP-Prozeß, Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren und Kuraray-Verfahren (nach Krauter 1998)

Schon bald nach der Einführung des RCH/RP-Prozesses wurde nach einem analogen Verfahren für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine gesucht, um auch hier die Vorzüge des Rhodiumkatalysators, höhere Aktivität und Aldehydselektivität, zu nutzen. Während bei der Hydroformylierung von Propylen gute Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden, ist die Umsetzung

der höheren Homologen ab einer Kettenlänge größer als fünf unwirtschaftlich (Horváth 1989). Der Grund hierfür liegt in der geringen Löslichkeit dieser Olefine in Wasser. Zudem ist die Grenzfläche zwischen Katalysatorlösung und Alkenphase relativ klein, so daß es bei der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine zu Stofftransportlimitierungen kommt (Herrmann 1993, Fell 1998).

Zur Überwindung des Problems niedriger Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Zweiphasenkatalyse höherer Olefine finden sich in der Literatur viele verschiedene Ansätze. Eine große Rolle spielt dabei die Verwendung von Substanzen mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, die entweder als Hilfsstoff oder in Form eines amphiphilen Liganden dem Reaktionsmedium zugesetzt werden. Die Synthese amphiphiler Liganden ist in der Regel recht aufwendig und ihr Einsatz in Verfahren zur Herstellung von Industriechemikalien erscheint aus diesem Grund eher fragwürdig. Hingegen kann bei Verwendung des aus dem RCH/RP-Verfahren bekannten Katalysatorsystems Rh/TPPTS auf komplizierte und kostspielige Synthesen verzichtet und auf der Suche nach einer geeigneten grenzflächenaktiven Substanz auf eine ganze Reihe technischer und kommerziell erhältlicher Tenside zurückgegriffen werden.

In dieser Arbeit wird das Konzept der Verwendung von Tensiden für die zweiphasige Hydroformylierung von höhermolekularen Olefinen aufgegriffen und untersucht. Im Gegensatz zu den im Patent von Tinucci und Platone (Eniricerche 1990) bevorzugten ionischen Tensiden, werden dem Reaktionsmedium nichtionische Amphiphile aus der Klasse der Alkylpolyoxethylate zugesetzt. Dabei kann es je nach Tensidkonzentration zur Ausbildung stabiler, pseudo-homogener Mikroemulsionen kommen, deren Phasenverhalten über die Temperatur gesteuert werden kann. Das Phasenverhalten dieser Mehrkomponentensysteme mit kommerziellen Alkylpolyoxethylaten soll systematisch untersucht und die Durchführbarkeit der Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mikroemulsionen und mizellaren Systemen erprobt werden. Auf den Zusatz von Co-Tensiden wird gänzlich verzichtet. Neben der Tensidart und der Tensidkonzentration soll eine Überprüfung weiterer Einflußfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit und eine Modellierung der Kinetik der Hydroformylierung erfolgen. Als Modellolefin wird 1-Octen gewählt, welches mit Hilfe des RCH/RP-Katalysators zu 1-Nonanal und 2-Methyloctanal hydroformyliert werden kann. Nach Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen können diese sowohl zu Tensiden als auch zu Weichmachern für PVC-Kunststoffe weiterverarbeitet werden. Allgemein gesehen steht 1-Octen als C₈-Olefin stellvertretend für eine interessante Eduktklasse, den Isooctenen, welche in der Industrie durch

Hydroformylierung und Hydrierung zu isomeren Nonylalkoholen (INA) weiterverarbeitet werden.

1 Die Hydroformylierung

In diesem Kapitel soll eine Einführung in die Grundlagen der Hydroformylierung und der Zweiphasenkatalyse gegeben werden. Neben einigen tatsächlich durchgeführten technischen Prozessen werden Möglichkeiten zur Hydroformylierung höhermolekularer Olefine erläutert und es wird eine kurze Übersicht über die aktuelle Marktsituation gegeben.

1.1 Produkte und Marktsituation

Die Hydroformylierung stellt heute das mengenmäßig wichtigste Verfahren zu Herstellung von Aldehyden dar (Herrmanns 1995). Als Ausgangsmaterial dienen C_2 - bis C_{17} - Olefine. Folgeprodukte sind vor allem Alkohole, die durch Hydrierung der Aldehyde gewonnen werden. Die Aufteilung des weltweiten Marktes für Oxo-Produkte ist in Tabelle 1.1 dargestellt und kann für die mengenmäßig wichtigsten Produkte grob in drei Bereiche unterteilt werden (Protzmann 2001).

Tab. 1.1: Weltweiter Verbrauch von Oxo-Aldehyden und -Alkoholen^{a)} (Protzmann 2001)

Produkt	Verbrauch [1000 t/a]	Anteil [%]
n-Butyraldehyd	5012	66,0
iso-Butyraldehyd	689	9,1
C_5 - C_{13} Weichmacheralkohole	1113	14,7
Tensidalkohole	409	5,4
Andere	372	4,9
Summe	7595	100

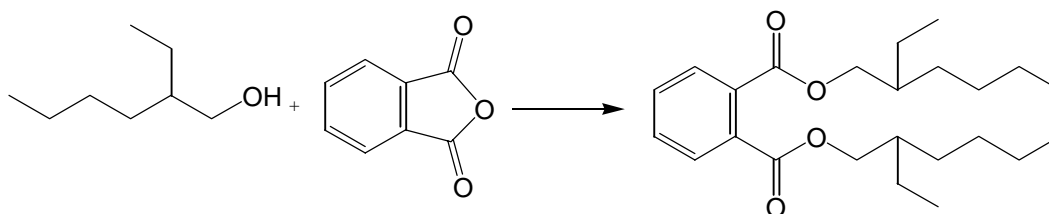
a) 1997

- Niedermolekulare Alkohole (C_3 bis C_4) werden zu Lösemitteln verarbeitet. Beispielsweise wird Butanol mit Essigsäure zu Butylacetat umgesetzt.
- Alkohole mit mittlerer Kettenlänge (C_5 bis C_{12}) werden vorzugsweise zu Weichmachern verarbeitet, die in der PVC-Industrie Anwendung finden. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Isononanol (INA) mit Phtalsäureanhydrid zu Diisononylphthalat, welches von der Oxeno Olefinchemie unter dem Namen Vestinol® 9 vermarktet wird. Im Jahre 1999 wurden etwa 600.000 t INA produziert. Eine neue Hydroformylierungsanlage für Octen wird

derzeit von der Oxo Olefinchemie gebaut (Oxeno 2001). Neben der Herstellung von Weichmachern werden Alkohole mittlerer Kettenlänge auch für die Produktion von Tensiden verwendet. Ein Beispiel hierfür sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten nichtionischen Tenside der Marke Lutensol® ON (BASF). Ausgangsmaterial zur Synthese dieser Tenside ist Trimerpropen, welches unter C-C-Bindungsknüpfung zu den entsprechenden isomeren C₁₀-Alkoholen hydroformyliert wird. Diese werden anschließend mit Ethylenoxid zu den technischen Alkyloxethylaten umgesetzt (Xia 1996).

- Langkettige Olefine (C₁₃ bis C₁₇) werden durch Hydroformylierung mit anschließender Hydrierung und Ethoxylierung zu grenzflächenaktiven Substanzen verarbeitet.

Für die Zuordnung der in Tabelle 1.1 aufgelisteten Produkte zu den Marktsegmenten bedarf es noch einiger Erläuterungen. Die Herstellung von Butyraldehyd, welches als lineares und verzweigtes Produkt erhalten wird, nimmt drei Viertel der Gesamtkapazität an Oxo-Produkten ein. Auf diesem Gebiet sind Firmen wie Celanese, BASF, Union Carbide und Eastman etabliert. Das lineare *n*-Butyraldehyd wird in etwa gleichen Mengen zu Butanol (Hydrierung) und 2-Ethylhexanol (Aldolreaktion mit anschließender Hydrierung) verarbeitet. Dieser C₈-Alkohol wird fast ausschließlich als Weichmacheralkohol zur Herstellung des wohl bekanntesten Phthalatesters Dioctylphthalat (Schema 1.1) verwendet.



Schema 1.1: Herstellung von Dioctylphthalat (DOP)

Iso-Butyraldehyd wird in etwa zur Hälfte in verschiedene Kondensations- und Esterprodukte umgewandelt. Durch Aldolkondensation mit Formaldehyd und anschließender Hydrierung wird Neopentylglycol hergestellt, welches als Kondensationskomponente zum Aufbau von Polyestern, Kunstharzen, Schmiermitteln und Weichmachern Anwendung findet (Behr 1996). Etwa 90 % des in den weltweit über 30 Produktionsstätten durch Hydroformylierung von Propylen hergestellten Butyraldehyds wird mittels eines Rhodiumkatalysators erzeugt.

Die Hydroformylierung von C₄ Olefinen aus Raffinat II wurde von der Union Carbide Corporation (UCC) entwickelt und lizenziert. Bei Verwendung eines Rhodium/Phosphit-Katalysators werden sowohl 1- als auch 2-Buten zu Valeraldehyd hydroformyliert. Durch Aldolkondensation von Valeraldehyd ist so ein interessanter C₁₀-Weichmacheralkohol bzw. der entsprechende Phtalsäureester mit besseren Eigenschaften (niedrigerer Dampfdruck) als DOP zugänglich (Herrmanns 1995).

Auf den Märkten herrscht nach Protzmann (2001) aufgrund von Überkapazitäten und Alternativprodukten ein harter Verdrängungswettbewerb. Derzeit sind weltweit 42 Produktionsanlagen der verschiedenen Hersteller für Oxo-Chemikalien in Betrieb. Die industrielle Forschung konzentriert sich zunehmend auf wenige Firmen. Tabelle 1.2 enthält eine Übersicht über die Anzahl der Patentanmeldungen der forschungsaktivsten Firmen in den letzten 30 Jahren. Trägt man deren Anteil an der Gesamtzahl aller Anmeldungen in diesem Zeitraum gegeneinander auf (Abbildung 1.1), so bestätigt sich der Trend, daß immer weniger Unternehmen einen immer größeren Anteil der Patentanmeldungen einreichen. Wagt man auf Basis dieser vereinfachten Darstellung einen Blick in die Zukunft, so kommt man zum Ergebnis, daß in den nächsten zehn Jahren 75 % aller Patentanmeldungen von nur sieben Unternehmen entstammen (Protzmann 2001) werden.

Tab. 1.2: Patentaktivität von Firmen im Bereich der Oxo-Chemikalien in den letzten drei Jahrzehnten (nach Protzmann 2001)

Unternehmen	1990-1999	1980-1989	1970-1979			
	629	711	614			
1	Mitsubishi	82	Hoechst	60	BASF	80
2	UCC	65	Mitsubishi	56	Mitsubishi	28
3	Hoechst/Celanese	64	UCC	42	Celanese	23
4	Exxon	50	BASF	41	Ruhrchemie	22
5	BASF	47	Czech	31	DuPont	20
6	Shell	40	Kuraray	31	BP	20
7	Kuraray	32	Exxon	29	Shell	18
8	DSM	24	Inst. Jap.	21	Bayer	17
9	DuPont	19	USSR	21	Johnson Matthey	16
10	Nippon Petroch.	7	Eastman	19	ICI	15

Des weiteren konkurrieren die Hersteller höhermolekularer Oxo-Alkohole für die Produktion von Tensiden als Waschmitteladditive - beispielsweise Shell und Mitsubishi - mit den Erzeugern langkettiger *n*-Alkohole, die nach dem Alfol-Verfahren oder aus natürlichen Ölen hergestellt werden (z.B. Procter & Gamble, BP, Condea, Henkel). Trotz dessen wird bis 2002 für den Oxo-Alkohol-Markt eine deutliche Expansion der regionalen Kapazitäten prognostiziert. Dies gilt vor allem für den asiatischen Markt (außer Japan), in welchen im Gegensatz zu den anderen Regionen 1997 siebenmal mehr Oxo-Produkte eingeführt als exportiert wurden. Im Zuge der Globalisierung siedeln sich immer mehr Firmen mit eigenen Produktionswerken vor Ort an. Ein aktuelles Beispiel ist die BASF, die im April 2001 in Kuantan (Malaysia) eine neue Oxo-Anlage mit einer Kapazität von 250.000 jato in Betrieb nahm (Chemical News Flash 2001).

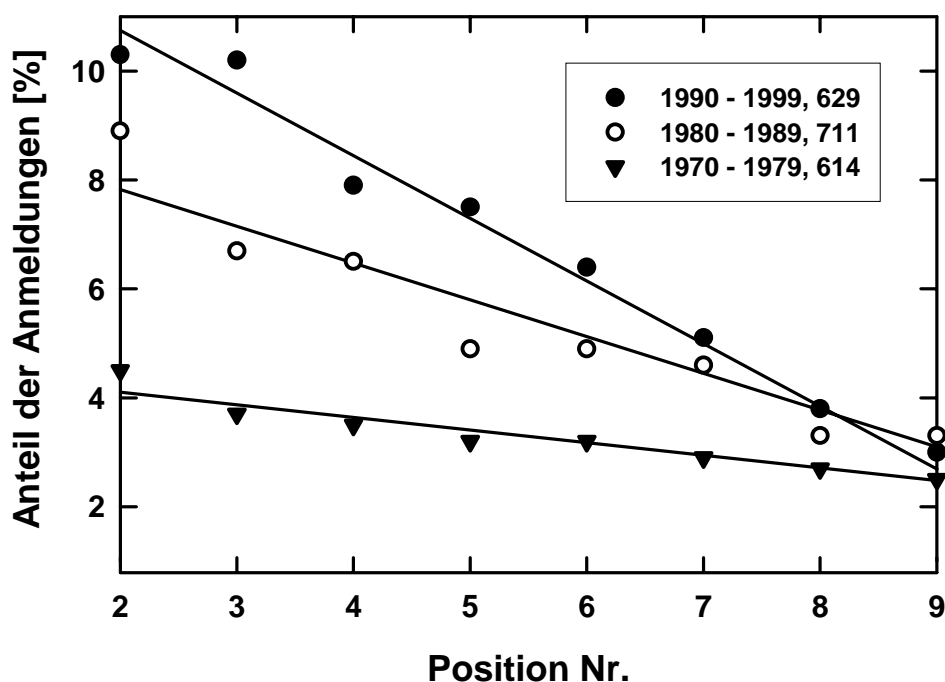
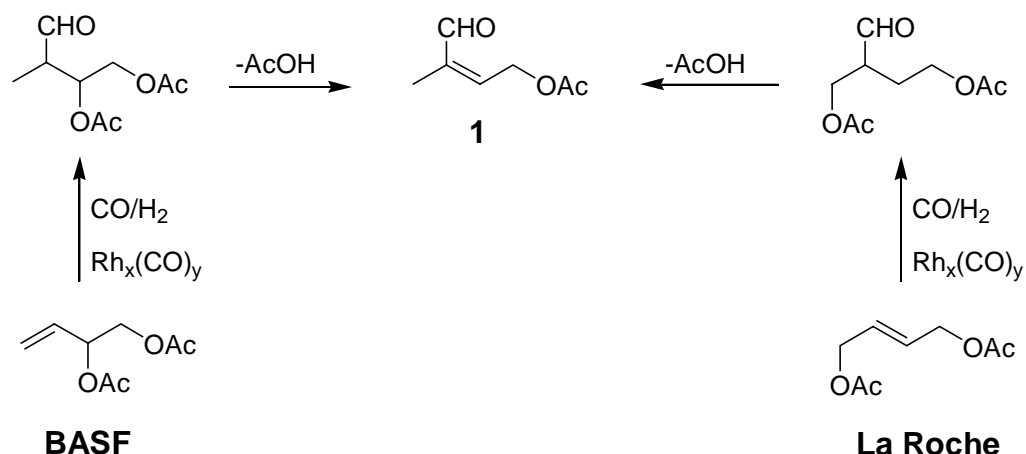


Abb. 1.1: Patentanmeldungen der Unternehmen im Oxo-Bereich (s. Tab. 1.2, Protzmann 2001)

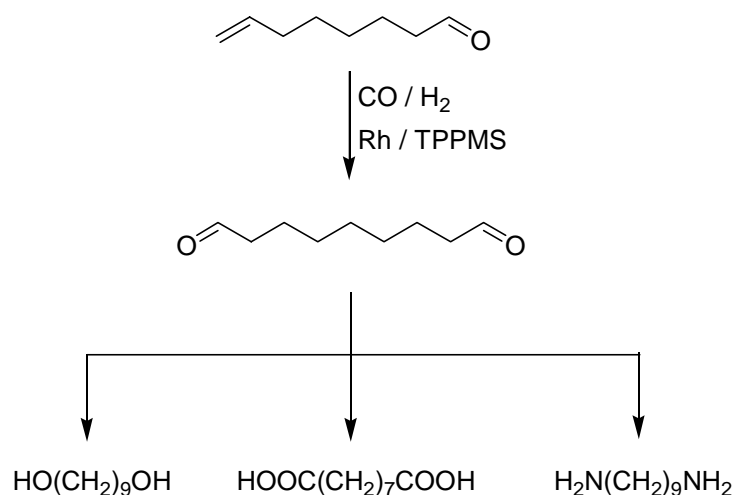
Neben der Umsetzung von Olefinen aus der petrochemischen Aufarbeitung (Steamcracker-Olefine und deren Oligomere) spielt auch die Hydroformylierung funktionalisierter Alkene eine Rolle. Ausgehend von 1,2-Diacetoxy-3-Buten und 1,4-Diacetoxy-2-Buten wenden BASF und La Roche jeweils die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung zur Synthese der Vitamin A Vorstufe **1** (Schema 1.2) an. Die Regioselektivität zum *iso*-Produkt im Falle des BASF-Verfahrens wird durch Verwendung eines unmodifizierten Rhodiumkatalysators und hohe

Reaktionstemperatur erreicht. Der jährliche Bedarf an Vitamin A beträgt ca. 3000 t (Cornils 1996).



Schema 1.2: Hydroformylierungsschritt bei der Synthese des Vitamin A - Precursors **1**: BASF und La Roche Prozeß (nach Cornils 1996)

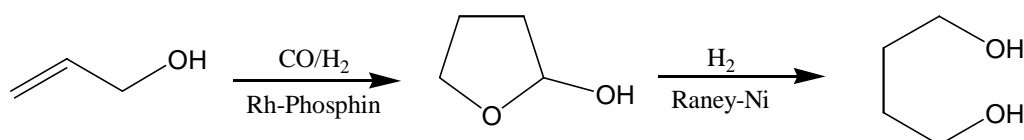
Mit einem Hydroformylierungsschritt wird auch das bei dem Kuraray-Verfahren anfallende Produkt 2,7-Octadien-1-ol weiterverarbeitet, nachdem es durch Hydrierung und Oxidation mit CuCrO_3 in 7-Octenol umgewandelt wurde. Das dabei entstehende 1,9-Nonadial kann zu 1,9-Nonadiol, Nonandicarbonsäure oder 1,9-Nonandiamin umgesetzt werden (Schema 1.3).



Schema 1.3: Reaktionsweg zur Synthese von 1,9-Nonadial und seiner Folgeprodukte (nach Auch-Schwelk 2001)

Kommerzielle Bedeutung besitzt auch 1,4-Butandiol, welches mit ca. 600.000 jato ein wichtiges petrochemisches Zwischenprodukt darstellt und vor allem als Monomer bei der Herstellung von

Polybutylenterephthalat dient (van Leeuwen 2000). In einem von der Kuraray entwickeltem Verfahren wird mit Hilfe eines Rhodium/Phosphin-Katalysators Allylalkohol zu 2-Hydroxytetrahydrofuran hydroformyliert, welches man anschließend zu 1,4-Butandiol hydriert (Schema 1.4). Im Jahre 1990 nahm Lyondell eine Anlage mit einer Kapazität von 30.000 t/a in Betrieb (Cornils 1996).



Schema 1.4: Herstellung von 1,4-Butandiol

1.2 Katalysatorsysteme

Der bei der Entdeckung der Hydroformylierung verwendete Katalysator war ein Kobaltkomplex (Ruh Chemie 1938), der ursprünglich in der Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt werden sollte. Die Hydroformylierung wird jedoch durch eine ganze Reihe von Komplexen der Übergangsmetalle katalysiert. Neben Rhodium (van Leeuwen 2000) wird beispielsweise vom Einsatz von Katalysatoren auf Basis von Eisen (Chang 1984, He 1992), Ruthenium (Kalck 1991, Süss-Fink 1992), Iridium (Oro 1984, Paulik 1972), Osmium (Sanchez-Delgado 1995), Mangan (Nalesnik 1982) sowie Platin/Zinn-Systemen (Pruett 1979, Meessen 1998) berichtet. Letztere wurden sowohl bei der Hydroformylierung von internen Olefinen als auch bei der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Wie die relative Aktivität einiger Metalle in Tabelle 1.3 jedoch zeigt, ist Rhodium das mit Abstand aktivste Metall in der Hydroformylierung.

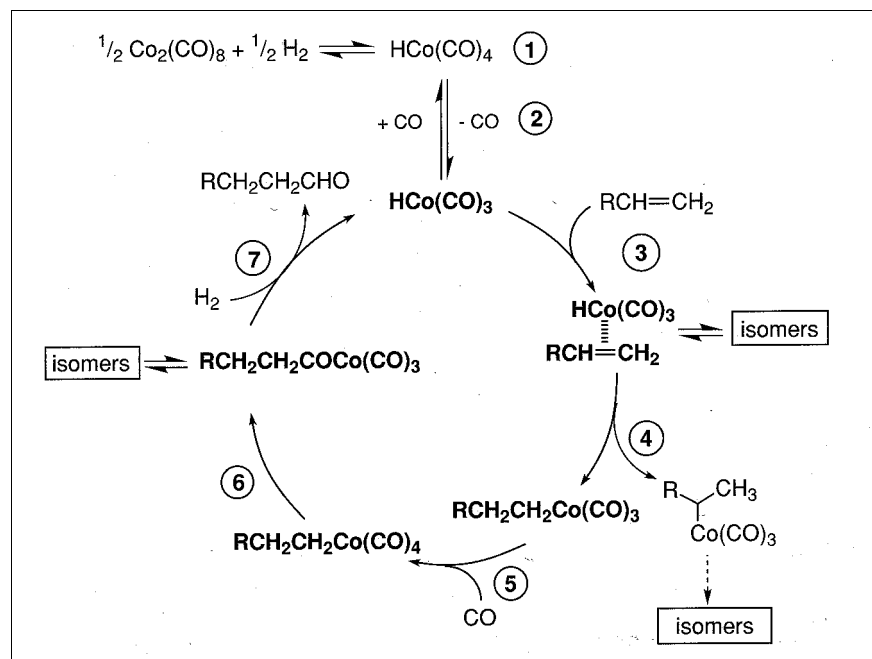
Tab. 1.3: Aktivität einiger Übergangsmetalle in der Hydroformylierung (Protzmann 2001)

Metall	relative Aktivität
Rh	1000
Co	1
Ir	0,1
Ru	0,01
Os, Tc	0,001
Mn	0,0001
Fe	0,000001

Aufgrund des außerordentlich hohen Preises von Rhodium nimmt Kobalt trotz seiner geringeren Aktivität weiterhin eine wichtige Stellung in der industriellen Hydroformylierung ein.

1.2.1 Modifizierte und unmodifizierte Rhodium- und Kobaltkatalysatoren

Zu den Katalysatoren der 1. Generation gehören unmodifizierte Kobaltkomplexe, die beispielsweise in Prozessen der BASF und Exxon eingesetzt werden. In beiden Verfahren werden unter recht drastischen Bedingungen (270 bis 300 bar) höhermolekulare Olefine (1-Octen und Trimerpropen) umgesetzt. Bei der aktiven Katalysatorspezies handelt es sich um ein Hydridmetallcarbonyl, welches sich unter Einwirkung von Wasserstoff aus dem Precursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bildet. In den frühen 60er Jahren postulierten Heck und Breslow (1960, 1961) einen für unmodifizierte Kobalt- und Rhodiumkatalysatoren gültigen Mechanismus der Hydroformylierung (Schema 1.5).



Schema 1.5: Katalysezyklus der Hydroformylierung mit unmodifizierten Kobaltkatalysatoren (aus Cornils 1996)

Die Elementarschritte des Mechanismus sind:

- (1) Präformierung der Katalysatorspezies durch Reaktion von Dikobaltoctacarbonyl mit Wasserstoff;
- (2) Dissoziation eines CO-Liganden, wodurch ein 16e-Komplex entsteht;

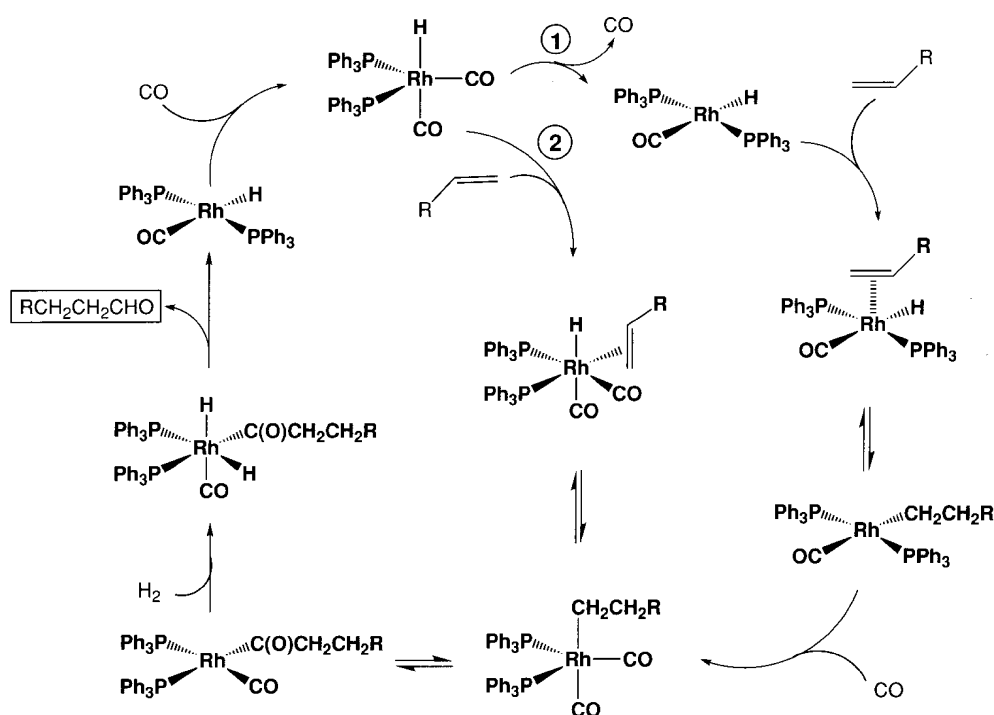
- (3) Koordinierung des Olefins (18e);
- (4) Bildung der Alkyl-Metallcarbonylspezies (16e);
- (5) Koordination des CO (18e);
- (6) Insertion des CO in der Metall-Kohlenstoffbindung des Alkyl-Liganden, Bildung einer Acylspezies (16e);
- (7) Addition von Wasserstoff und Freisetzung des Aldehyds; Rückbildung des Hydridometallcarbonyls.

Zur ersten Generation der Hydroformylierungskatalysatoren gehören auch Kobaltverbindungen, die mit Hilfe von Phosphinliganden modifiziert sind. Ein klassisches Beispiel für solch einen Liganden ist Triphenylphosphin (TPP). In einem von Shell entwickelten Verfahren werden modifizierte Kobaltkatalysatoren zur Herstellung von Alkoholen durch Hydroformylierung von C₇ bis C₁₄-Olefinen verwendet. In diesem Zusammenhang wird Tri-*n*-butylphosphin oft als Ligand erwähnt (Sponcer 1969). Die Kombination von Kobalt mit Phosphinliganden führt zu einer erheblichen Veränderung der katalytischen Eigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten Kobaltkatalysator. Die spezifische Aktivität des Katalysators sinkt etwa um den Faktor 4-6. Die Selektivität zu den linearen Produkten wird jedoch begünstigt. Ligandmodifizierte Katalysatoren sind erheblich hydrieraktiver, so daß ein Großteil der Produkte in Form von Alkoholen erhalten wird. Hydriert wird jedoch auch das Edukt, wodurch nicht unerhebliche Anteile von Alkanen gebildet werden. Mit nur 40 bis 80 bar Synthesegasdruck arbeitet das Shell-Verfahren bei weniger drastischen Reaktionsbedingungen als die Verfahren mit unmodifizierten Kobaltkatalysatoren.

Die Katalysatoren der zweiten Generation bestehen aus Komplexen mit dem erheblich aktiveren und selektiveren Rhodium als Zentralatom. Die Selektivität bezieht sich dabei vor allem auf die deutlich geringere Hydrieraktivität, so daß im Gegensatz zu Kobaltkatalysatoren weniger Alkane aus den wertvollen Olefinen gebildet werden. Phosphinliganden verleihen dem Komplex eine gute thermische Stabilität. Im sog. LPO-Prozeß (Low Pressure Oxo-Process) der Union Carbide Corporation wurden modifizierte Rhodiumkatalysatoren für die Herstellung von Butyraldehyd verwendet. Den kobalt-basierenden Verfahren zur Herstellung von Butanal war schon der LPO-Prozeß der ersten Generation überlegen. Im „gas recycle process“ werden die Aldehyde im Reaktor mit Hilfe von Synthesegas aus der Katalysatorlösung entfernt. Als Lösemittel werden hochsiedende Kondensationsprodukte des Butanals verwendet, die ohnehin während der Hydroformylierung entstehen. Ein Nachteil des Verfahrens sind die großen Mengen

an Gas, die für das Austreiben des Aldehyds gebraucht und anschließend zurückgeführt werden müssen. Eine der ersten LPO-Anlagen für die Produktion von Butyraldehyd wurde von der Celanese in Betrieb genommen. Später folgten Union Carbide (UCC), Davy Powergas, Johnson Matthey und andere. In einer Weiterentwicklung des LPO-Prozesses, dem sog. „liquid recycle process“, der mittlerweile die meisten Prozesse der ersten Generation ersetzt hat, werden die Produkte durch mehrfaches Destillieren außerhalb des Reaktors von der Katalysatorlösung getrennt. Die Produktseparation ist zwar auch bei diesem Verfahren recht aufwendig, jedoch entfällt die nachteilige Handhabung großer Gasmengen.

Der Mechanismus der ligandmodifizierten Hydroformylierung (Schema 1.6) ist dem von Heck und Breslow vorgeschlagenen Katalysezyklus (Schema 1.5) recht ähnlich.

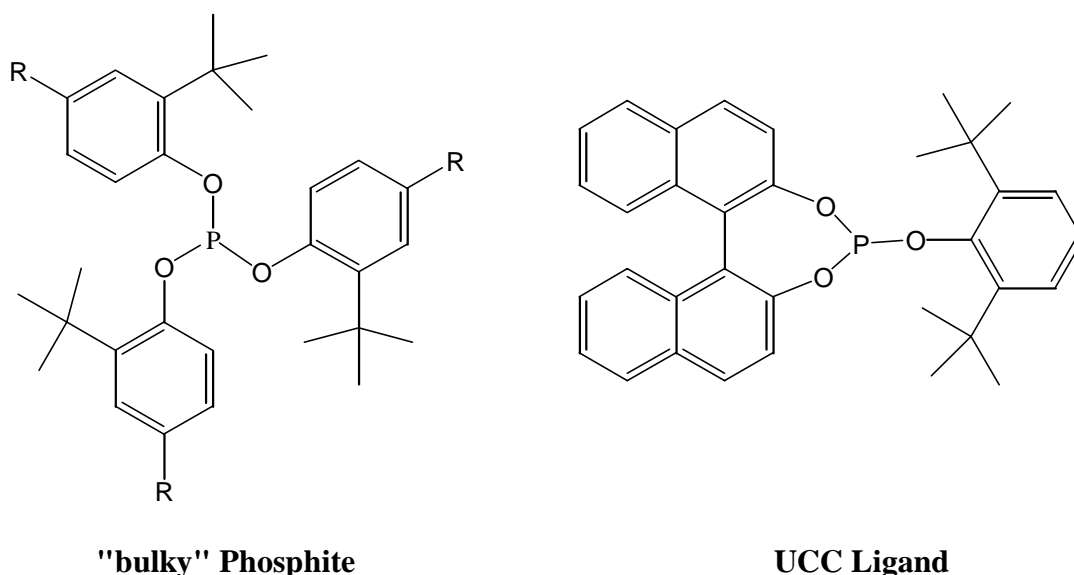


Schema 1.6: Hydroformylierung mit modifizierten Rhodiumkatalysatoren: (1) dissoziativer und (2) assoziativer Mechanismus (aus Cornils 1996)

Man unterscheidet zwei Mechanismen. Ausgehend von $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPP})_2$ wird der assoziative Mechanismus durch Anlagerung eines Olefinmoleküls initiiert, wodurch ein sechsfach-koordinierter Komplex entsteht. Dem folgt eine schnelle Umlagerung zum Alkylrhodiumkomplex. Beim dissoziativen Mechanismus geht man von der Dissoziation eines CO-Liganden aus. Wie im

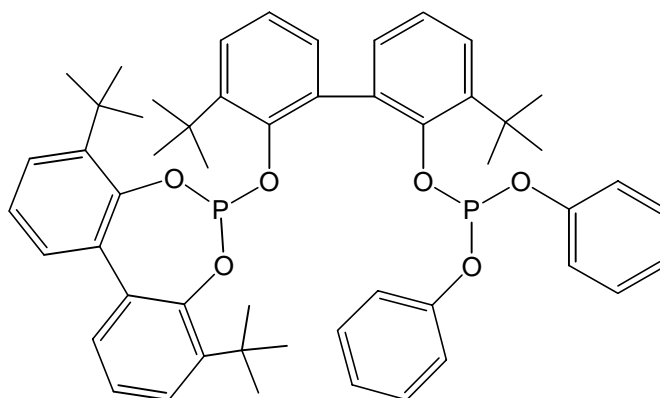
Fälle des assoziativen Mechanismus wird nun in zwei Schritten ein Alkyrhodiumkomplex gebildet. Die darauffolgende Koordination eines CO-Moleküls führt zum gleichen Komplex, der auch über den assoziativen Mechanismus gebildet wird. Für beide Mechanismen sind die weiteren Schritte identisch. Diese bestehen aus der Bildung einer Acylspezies durch Insertion eines CO-Moleküls, der oxidativen Addition von Wasserstoff und der Freisetzung des Aldehyds durch reduktive Eliminierung. Man kann davon ausgehen, daß unter den in der Industrie bevorzugten Reaktionsbedingungen der dissoziative Mechanismus der dominierende Reaktionsweg ist (Cornils 1996).

Neben der Entwicklung von Phosphinliganden, deren für die Katalyse günstige Wirkung schon seit etwa einem halben Jahrhundert bekannt ist (van Leeuwen 2000), wurde eine Vielzahl weiterer Liganden des dreiwertigen Phosphors hergestellt und in der homogenen Hydroformylierung erprobt. Zu einer wichtigen Verbindungsklasse zählen die Phosphite (Schema 1.7), die schon in den späten Sechzigern als geeignete Liganden für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung betrachtet wurden. Derzeit gibt es nach van Leeuwen (2000) zwei kommerzielle Anwendungen von Phosphiten als Liganden in der Hydroformylierung. So verwendet die Kuraray Ind. ein „bulky monophosphite“, d.h. einen sperrigen monodentaten Phosphitliganden in der Umsetzung von 3-methylbut-3-en-1-ol zu 2-Hydroxy-4-methyltetrahydropyran mittels eines Rhodiumkatalysators (Kuraray 1986).



Schema 1.7: Strukturformeln zweier monodentaler Phosphitliganden: van Leeuwen's „bulky“ Phosphite (van Leeuwen 2000) und ein Union Carbide (UCC) Ligand

Die Union Carbide Corporation (UCC), die eine ganze Reihe an Phosphiten hergestellt und patentiert hat (Union Carbide 1984), verwendet ein Diphosphit (Schema 1.8) als Chelatliganden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Buten/2-Buten-Gemischen (Raffinat II). Aus diesem sog. Unoxol[®]-Verfahren erhält man *n*-Pentanal mit 94 %iger Ausbeute, welches in 2-Propylheptanol, dem 2-EH analogen C₁₀-Alkohol, umgewandelt wird. Zur Zeit werden nach diesem Verfahren, das mit dem von der Celanese betriebenen zweiphasigen Prozeß unter Verwendung wasserlöslicher Liganden konkurriert (Celanese 1993a, 1993b, 1994), 80.000 t an Oxo-Produkten hergestellt (van Leeuwen 2000).



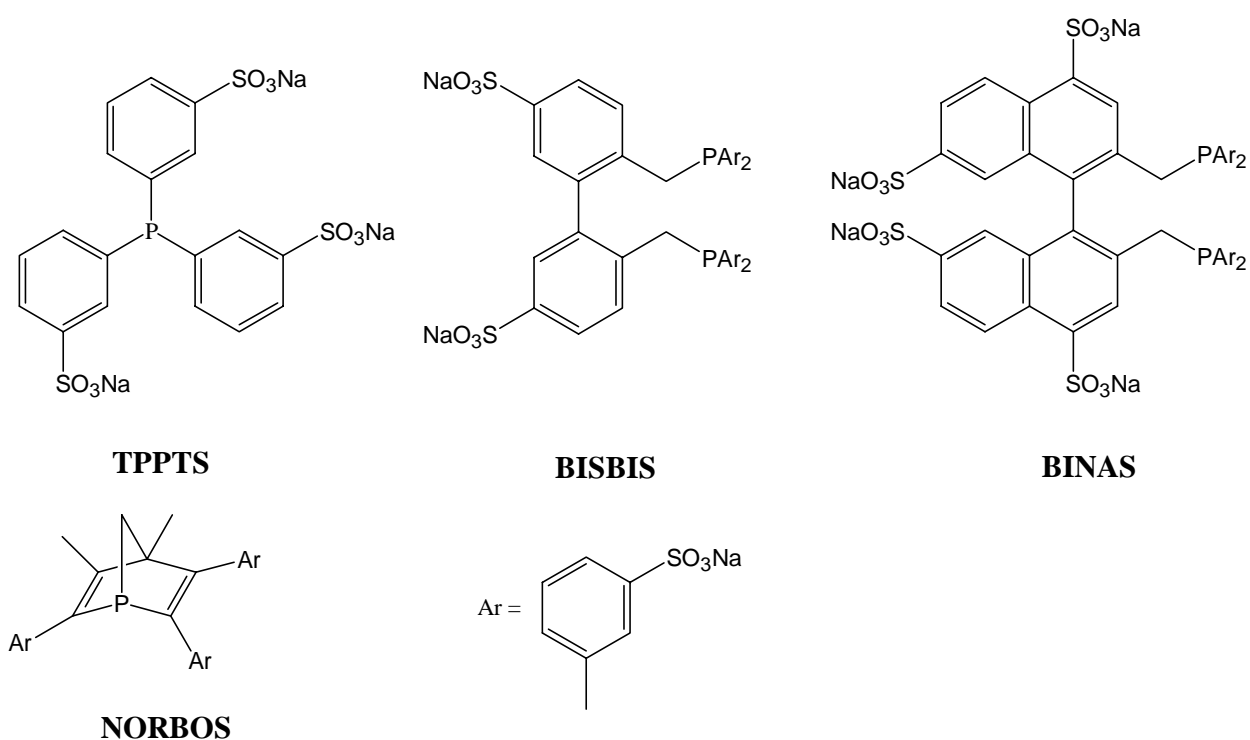
Schema 1.8: Diphosphitligand der UCC für die Herstellung von Unoxol[®] 10

Neben der Hydroformylierung von Raffinat II selbst stellt der Einsatz höherer interner Olefine, die aus dem gleichen Feedstock gewonnen werden (z.B. Di-*n*-Buten), eine hochinteressante und preiswerte Alternative für die Herstellung von Weichmacheralkoholen dar. Üblicherweise ist das terminale Hydroformylierungsprodukt erwünscht, so daß die Anforderungen an den Katalysator recht hoch sind. Zum einen muß er äußerst isomerisierungsaktiv sein, um die thermodynamisch stabileren internen Olefine in endständige umzuwandeln. Zum anderen sollte seine Hydroformylierungsaktivität gegenüber dem terminalen Olefin hoch sein, so daß es nach erfolgter Bildung schnell zum Aldehyden abreagiert. In der Industrie werden neben unmodifizierten Kobaltkatalysatoren zur Zeit Kobalt-Phosphin-Komplexe eingesetzt. Mit letzteren sind bei 80 - 350 bar und 160- 190 °C Regioselektivitäten an gewünschtem endständigem Hydroformylierungsprodukt von ca. 80 % erreichbar, gegenüber 50 %, die mit nicht-modifizierten Kobaltkatalysatoren erreicht werden. Hinsichtlich einer weiteren Verbesserung der Regioselektivität wurden in neuerer Zeit zahlreiche Phosphine (van der Veen 1999a, 1999b) und Phosphite (Selent 2001) als geeignete Liganden für die rhodiumkatalysierte

Hydroformylierung interner Olefine veröffentlicht. Neben einer hohen Isomerisierungsaktivität besitzen einige der vor kurzem vorgestellten Katalysatorsysteme auch eine ausgezeichnete *n:iso*-Selektivität (Klein 2001).

Bei den Katalysatoren der dritten Generation handelt es sich um Rhodiumkomplexe mit Phosphinliganden, die in ihrer Löslichkeit modifiziert wurden. Das wohl bekannteste Beispiel ist TPPTS, Trinatrium Tri(*m*-Sulfonatophenyl)phosphin (Schema 1.9), das durch Sulfonierung von Triphenylphosphin in guten Ausbeuten erhalten wird und eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit besitzt (1,1 kg/L, Herrmann 1993). Durch die Umkehr der Löslichkeit des Katalysators konnte dieser in einer vom Produkt getrennten polaren Phase immobilisiert werden. Die aufwendige und katalysatorschädliche destillative Produktabtrennung wurde somit überflüssig. Die Zweiphasentechnik kam bei der Hydroformylierung erstmals im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß zur industriellen Anwendung, welcher im nächsten Kapitel näher erläutert wird.

Erstmals 1978 hergestellt, wird TPPTS für seine technische Anwendung heute in einer Jahreskapazität von mehreren Tonnen produziert. Neben diesem wichtigsten Vertreter wasserlöslicher Liganden kommt beispielsweise auch der monosulfonierte Ligand TPPMS in einem industriellen Hydroformylierungsprozeß zum Einsatz (s. Kap. 0). Darüber hinaus konzentrierten sich viele Forschergruppen in den letzten Jahren auf die Synthese neuartiger wasserlöslicher Ligandensysteme, um die Aktivität und vor allem die Selektivität der Hydroformylierung weiter zu verbessern. Vor allem aus der Gruppe um Herrmann (1993, 1995, Manetsberger 1993, Kohlpaintner 1992) stammen einige der aktivsten und selektivsten wasserlöslichen Liganden. Einige Beispiele solcher sulfonierter Phosphinliganden sind in Schema 1.9 dargestellt. Deren Aktivität und Selektivität im Vergleich zum „Standardliganden“ TPPTS können der Abbildung 1.2 entnommen werden.



Schema 1.9: Sulfonierte Phosphinliganden

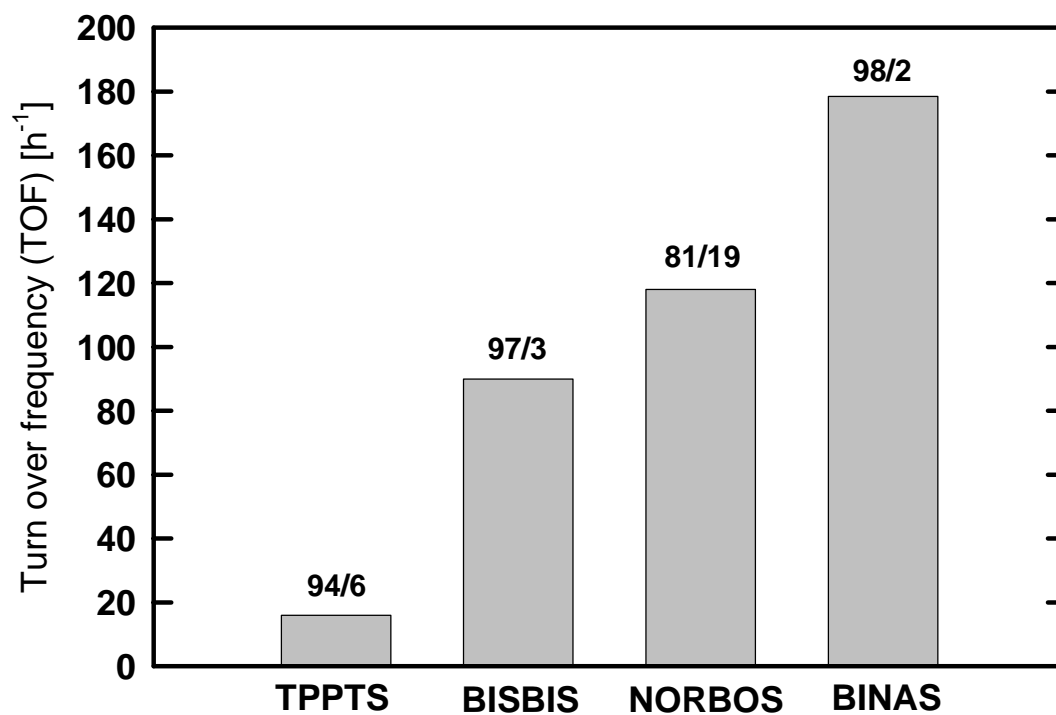


Abb. 1.2: Aktivität und *n:iso*-Selektivität wasserlöslicher Rhodium-Phosphin-Komplexe (Herrmann 1995, Cornils 1997)

Die Aktivität, angegeben in Form einer Katalysatorwechselzahl (turn over frequency), ist definiert als die pro Mol Rhodium und Stunde gebildete Stoffmenge Butyraldehyd. Mit diesen neuen Liganden ist nicht nur eine größere Aktivität und Selektivität möglich, auch das für die Langzeitstabilität des Katalysators wichtige P:Rh-Verhältnis kann beispielsweise bei Verwendung von BINAS statt TPPTS von 80:1 auf 6,8:1 deutlich gesenkt werden. Nicht zuletzt wird der Einsatz neuartiger wasserlöslicher Phosphinliganden in der großtechnischen Hydroformylierung auch von der Marktsituation und den Herstellungskosten abhängen. Im Falle der Hydroformylierung von Propylen ist mit dem Rh/TPPTS-System ein *n:iso*-Verhältnis von 95:5 erzielbar. Zwar wird üblicherweise der lineare Aldehyd bevorzugt, es gibt jedoch auch für das verzweigte Produkt einen Markt, so daß eine Umstellung auf einen Liganden mit besserer *n:iso*-Selektivität zur Zeit nicht sinnvoll erscheint. Sollte sich die Marktsituation ändern, könnte nach eigenen Angaben die Celanese AG mit einem „anderen Liganden“ die Selektivität steigern (Wiebus 1998). Die Herstellung wasserlöslicher Liganden durch Sulfonierung mit anschließender Isolierung erfordert einiges an speziellem Know-how. Üblicherweise werden unter „normalen“ Sulfonierungsbedingungen erhebliche Mengen an Phosphinoxid gebildet, so daß bei milden Temperaturen gearbeitet werden muß. Darüber hinaus kann es passieren, daß die eingesetzten Arylphosphane unter diesen Bedingungen nur unvollständig sulfoniert werden, so daß die resultierenden Produkte nicht ausreichend wasserlöslich sind. In einem neuen von Herrmann entwickelten Verfahren, läßt sich durch Zusatz von Orthoborsäure zu Sulfonierungsansätzen die Phosphin-Oxidation stark reduzieren oder sogar gänzlich unterdrücken (Herrmann 1995). Nach diesem Verfahren konnte man das mehrfach-sulfonierte BINAS-8 (Schema 1.9) erstmals selektiv und frei von Phosphor-Oxidation herstellen.

Im Gegensatz zu den Phosphinen kommen Phosphite aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit für wäßrige Systeme nicht in Betracht. Dies hat sich an den von Fell et al. hergestellten sulfonierten Phosphiten erwiesen (Fell 1993).

Weitere Ansätze zur Herstellung wasserlöslicher Liganden sind neben der Sulfonierung die Einführung von Carboxylat-, Ammonium-, Phosphonium-, Hydroxy- sowie Polyethergruppen.

1.3 RCH/RP-Prozeß

Durch die Einführung wasserlöslicher Katalysatoren wurde die homogene Katalyse wesentlich bereichert, da es nunmehr möglich war, die Vorteile der heterogenen Katalyse (hohe Standzeiten, einfache Technologie) mit denen der homogenen (milde Reaktionsbedingungen, hohe Aktivität und Selektivität) zu verknüpfen (Wiebus 1994). Die erste industrielle Anwendung dieser

neuartigen Katalysatorklasse gelang 1984 durch die Inbetriebnahme einer Anlage zur Hydroformylierung von Propylen bei der damaligen Ruhrchemie AG (heute Celanese AG). Nach einer bemerkenswerten Entwicklungszeit von nur zwei Jahren und einer Bauzeit von acht Monaten wurde die Verfahrensidee mit einem Scale-up-Faktor von 1:10.000 vom Laborverfahren in den großtechnischen Maßstab übertragen. Die heute noch betriebene Anlage am Standort Oberhausen produziert ca. 150.000 t/a Butyraldehyd und verwendet einen Katalysator der Zusammensetzung $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$.

Gegenüber den älteren Verfahren auf Kobaltbasis, aber auch im Vergleich zum rhodiumkatalysierten LPO-Prozeß der UCC ist das RCH/RP-Verfahren stark vereinfacht und besteht im wesentlichen aus einem Rührreaktor mit nachgeschaltetem Phasentrenner und einer Stripkolonne (Abb. 1.3). Der Reaktor (1) ist mit einem Wärmetauscher sowie mit Zuführungen für gasförmige Reaktanden und für den rezyklierten wäßrigen Katalysator ausgestattet. Aus dem Reaktor wird eine flüssige Mischung aus Katalysatorphase, organischen Aldehyden und den darin gelösten Gasen entnommen und in den Phasentrenner überführt. Dort wird teilweise entgast und der Katalysator von der edukthaltigen Produktphase getrennt. Unter Wiedergewinnung der Wärme für die Erzeugung von Prozeßdampf, wird über einen Wärmetauscher (3) der Katalysator in den Reaktor zurückgeführt. Die organische Rohproduktphase gelangt über Kopf in die Stripkolonne (4) und wird mit am Boden eintretenden frischem Synthesegas im Gegenstrom von nicht umgesetztem Propylen befreit. Der Druck in der Stripkolonne wird leicht über dem Reaktordruck gehalten, so daß das Synthesegas samt Propylen dem Reaktor direkt zugeführt werden kann. Der Rohaldehyd gelangt in eine konventionelle Aldehydestillation (5) zur Abtrennung des *iso*- vom *n*-Butanal. Die dafür benötigte Wärme entstammt der (exothermen) Hydroformylierungsreaktion selbst. Das am Boden der Kolonne (5) entnommene *n*-Butanal dient als Transportmittel der im Fallfilmverdampfer im Reaktor aufgenommenen Wärme. Diese wird der Destillationskolonne zugeführt, um deren Betrieb ohne Einsatz zusätzlicher Energiequellen wärmetechnisch zu ermöglichen.

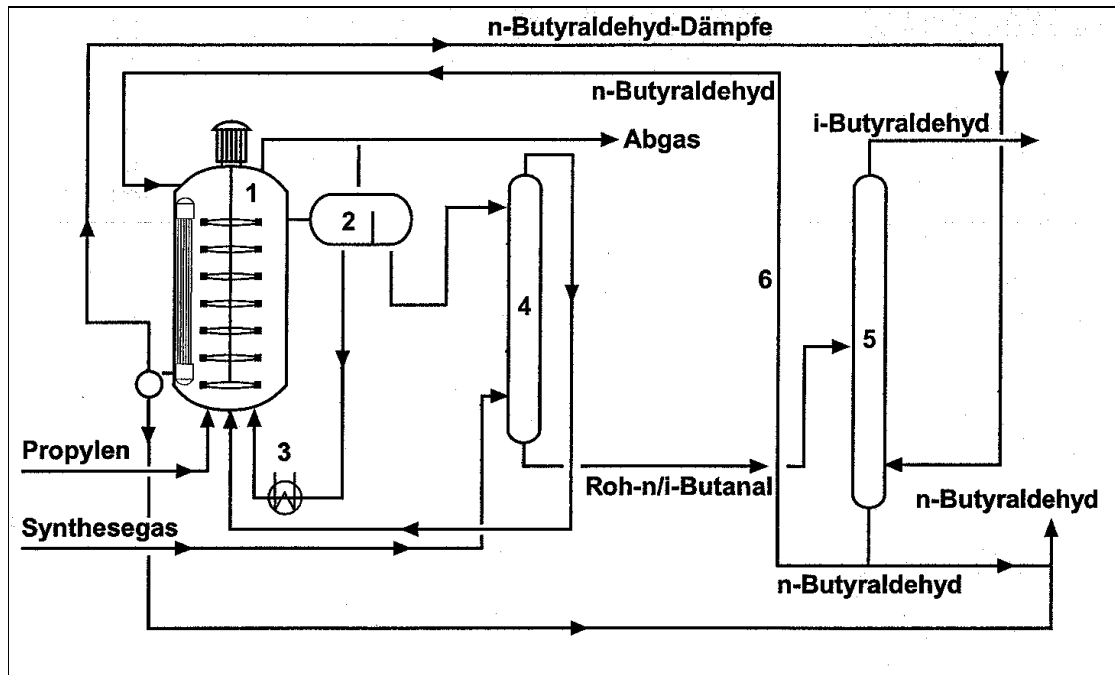


Abb. 1.3: Fließdiagramm des RCH/RP-Verfahrens (Erklärung im Text)

Das RCH/RP-Verfahren zeichnet sich neben der relativ einfachen technischen Realisierung auch durch gute Aktivitäten und Selektivitäten aus. Je nach Qualität des Eduktes werden bis zu 99 % des Olefins umgesetzt. Dabei können Neben- und Folgereaktionen (z.B. Hydrierung bzw. Kondensation der Aldehyde zu „Hochsiedern“), die die Selektivität mindern würden, vernachlässigt werden. Die Rhodiumkonzentrationen der Katalysatorlösung liegen im Bereich von 200-350 ppm. Der Rhodiumverlust durch Austrag in die organische Produktphase („leaching“) kann mit einem Faktor von 10^{-9} ebenfalls vernachlässigt werden. Aufgrund des außerordentlichen Erfolges des RCH/RP-Verfahrens nahm die Celanese AG 1988 und 1998 zwei weitere Hydroformylierungsanlagen in Betrieb (Auch-Schwelk 2001). Des weiteren lizenzierte die Celanese AG das Verfahren an Betreiber in Hanwha (Südkorea), wo 1997 eine Großanlage errichtet wurde. Es folgte die Übertragung des Verfahrens auf C₄-Olefine in 1995. Heutzutage belaufen sich die auf der wässrigen Zweiphasenkatalyse basierenden weltweiten Aldehydkapazitäten auf ca. 700.000 t/a.

1.4 Hydroformylierung höhermolekularer Olefine

Aufgrund des außerordentlichen Erfolges der wässrigen Zweiphasenkatalyse lag es nahe, das RCH/RP-Verfahren auf höhermolekulare Olefine zu übertragen. Wegen der geringen Löslichkeit bzw. Phasengrenzfläche zwischen Katalysator- und Eduktphase ist die bei einer

Zweiphasenkatalyse erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute jedoch unwirtschaftlich (Horváth 1989, Wachsen 1998). In einem homogenen System müssen die langkettigen Aldehyde aus der Katalysatorlösung durch Strippen entfernt werden. Dies geschieht bei höheren Temperaturen, was die Bildung von Kondensationsprodukten und die Desaktivierung des Katalysators zur Folge hat. Aus letzterem Grund dominieren in solchen Prozessen noch die weniger aktiven und selektiven, jedoch billigeren Kobaltkatalysatoren. Wie bereits erwähnt stellt die Hydrieraktivität dieser Katalysatoren ein wesentliches Problem bei der Hydroformylierung dar. Ein zweiphasiges Verfahren zur Hydroformylierung langkettiger Olefine mit dem viel selektiveren und aktiveren Rhodiumkatalysator, bei dem der Katalysator ohne Verlust abgetrennt und zurückgeführt werden kann, ist daher sehr wünschenswert.

Um das Problem der geringen Raum-Zeit-Ausbeute in zweiphasigen organisch-wässrigen Reaktionssystemen zu überwinden, wurden mehrere Ansätze vorgeschlagen. Diese lassen sich in verschiedene Kategorien unterteilen und werden in den nächsten Unterkapiteln erläutert.

1.4.1 Mechanische Vergrößerung der Phasengrenzfläche

In einer kürzlich veröffentlichten Patentanmeldung (Oxeno 1999) wird von der Durchführung der zweiphasigen Hydroformylierung in einem Rohrreaktor mit statischen Mischelementen berichtet. Vorteile liegen u.a. darin, daß der wasserlösliche Standardkatalysator des RCH/RP-Verfahrens nicht modifiziert werden muß und dem Reaktor keine reaktionsfremden Stoffe zugesetzt werden müssen, um eine ausreichend große Phasengrenzfläche zu erzeugen. Durch Verwendung eines Rohrreaktors entfällt die bei Rührkesselreaktoren oftmals störanfällige Rührwellenabdichtung unter erhöhtem Druck. Darüber hinaus sind bei einem Kessel mehrere Rührer notwendig, um eine hinreichende Phasenvermischung zu erzielen. Der Rührkessel arbeitet bei niedrigeren effektiven Reaktandenkonzentrationen, so daß eine niedrigere Raum-Zeit-Ausbeute mit teurem Reaktionsraum bezahlt werden muß. Ein reaktorinterner Wärmetauscher zur Abführung der Reaktionswärme entfällt ebenfalls.

1.4.2 Supported Aqueous Phase Catalysis (SAPC)

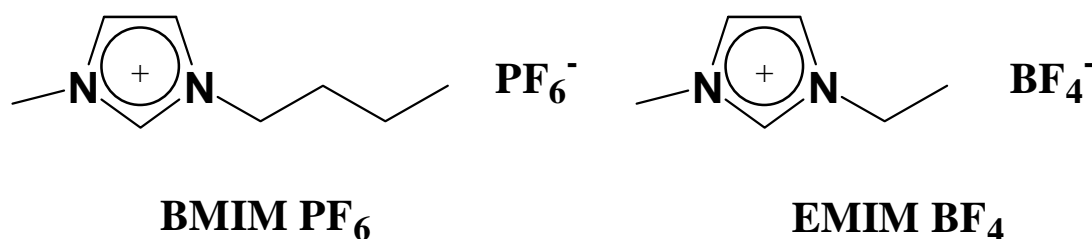
Bei dieser Methode wird der wasserlösliche Katalysator, beispielsweise der im RCH/RP-Verfahren verwendete Rhodiumkomplex, als Flüssigkeitsfilm auf einem festem Träger mit großer innerer Oberfläche immobilisiert (Arhancet 1989, Horváth 1990, Jáuregui-Haza 2001). Üblicherweise wird Wasser als Lösemittel verwendet, das Konzept wurde jedoch auch auf andere

polare Lösemittel übertragen (Cornils 1998). Als festes Trägermaterial kommt poröses SiO_2 zum Einsatz. SAPC ist für flüssige Reaktanden entwickelt worden und kann beispielsweise in einem Rieselbettreaktor durchgeführt werden. Die Reaktion findet an der flüssig/flüssig-Grenzfläche statt. Das Konzept wurde umfangreich für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine getestet und ergab zufriedenstellende Umsetzungsgeschwindigkeiten. Der kontinuierliche Betrieb eines Rieselbettreaktors über einen Zeitraum von 38 Stunden zur Hydroformylierung von Olefinen zeigte keinen Rhodiumaustrag in die organische Phase. Allerdings ist die Aktivität des Katalysators stark vom Wassergehalt abhängig, der für einen Langzeiteinsatz sorgfältig gesteuert werden muß. Trotz umfangreicher Studien auf dem Gebiet der Heterogenisierung homogener Katalysatoren gibt es bislang keine technische Anwendung eines gelösten Homogenkatalysators auf einem festen Träger.

1.4.3 Verwendung neuartiger Lösemittel

Zu den neuartigen Lösemitteln, die bei der zweiphasigen Hydroformylierung verwendet wurden, zählen ionische Flüssigkeiten (Celanese Chemicals Europe 1997, Olivier 1999, Waffenschmidt 2000), fluorierte Phasen (Horváth 1998), überkritisches Kohlendioxid (scCO_2) (Jessop 1999, Kainz 1997) sowie die Kombination dieser Lösemittel (Freemantle 2001). Von diesen haben in den letzten Jahren vor allem die „ionic liquids“ und das scCO_2 das Interesse von Homogenkatalytikern auf sich gezogen.

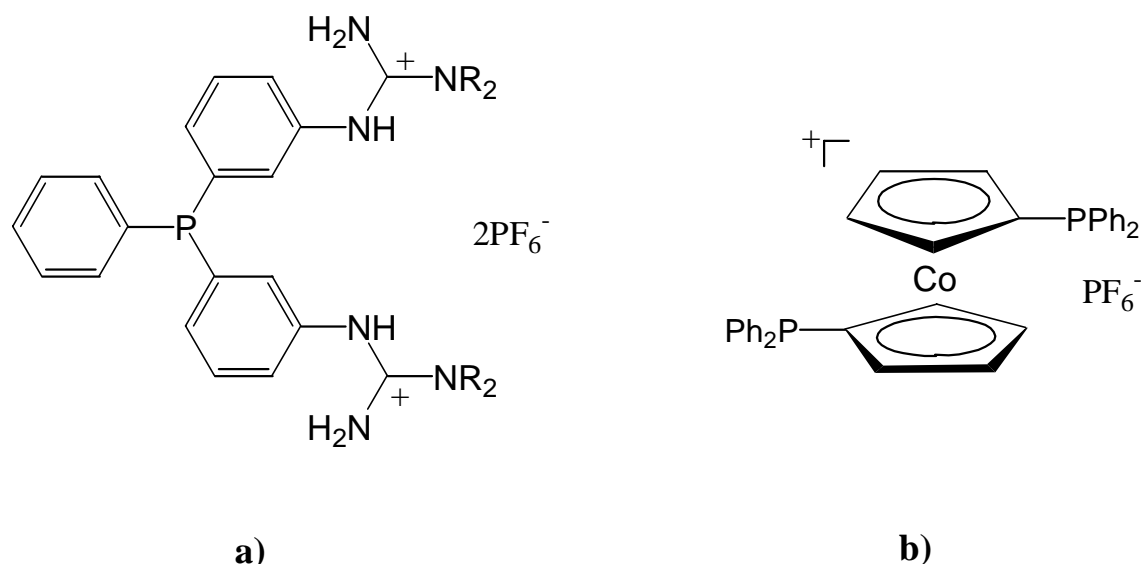
Ionische Flüssigkeiten sind Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C und besitzen eine Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften, die sie als Reaktionsmedium interessant machen. Zum einen bilden ionische Flüssigkeiten mit vielen organischen Lösemitteln zwei Phasen, so daß eine problemlose Abtrennung des Katalysators von der Produktphase prinzipiell möglich ist. Des weiteren besitzen diese Lösemittel keinen Dampfdruck, was eine destillative Produktabtrennung ebenfalls ermöglicht und zudem ökologisch vorteilhaft ist. Ein Beispiel einer ionischen Flüssigkeit, das auch bei der Hydroformylierung als Lösemittel eingesetzt wurde, ist in Schema 1.10 dargestellt (IFP 1997).



Schema 1.10: Butylmethylimidazolium-Hexafluorophosphat (BMIM PF_6) und Ethylmethylimidazolium-Tetrafluoroborat (EMIM BF_4) als Hydroformylierungsmedium

Die in Schema 1.10 gezeigten Strukturen können dem katalytischen Problem leicht angepaßt werden („Designer Solvents“). So kann durch Verlängerung der Seitenkette die Löslichkeit des Olefins erhöht und damit die katalytische Aktivität des Systems verstärkt werden.

Die Hydroformylierung funktionalisierter und nicht-funktionalisierter Olefine in ionischen Flüssigkeiten wurde von Waffenschmidt (2000) umfangreich untersucht. Als Katalysatorsysteme verwendete er Rhodium- und Platinkomplexe mit verschiedenen Phosphinliganden. Je nach Natur der ionischen Flüssigkeit ist die Reaktionsmischung mit 1-Octen, als Modellolefin für hydrophobe und nicht-funktionalisierte Alkene, ein- oder zweiphasig. Darüber hinaus wurden auch verschiedene organische Lösemittel zugesetzt und deren Auswirkung auf das Reaktionsgeschehen untersucht. Bei Verwendung des anionischen Liganden TPPTS wurde in neutralen ionischen Flüssigkeiten jedoch nur eine geringe TOF von ca. 100 h^{-1} erzielt (100°C , 30 bar). Weitaus bessere Ergebnisse konnten mit dem kationischen Phosphinliganden in Schema 1.11a beobachtet werden.



Schema 1.11: Phenyl[bis-(N,N-dialkyl-guanidinium-phenyl)]phosphin-PF₆ (**a**) und 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)cobaltocenium-PF₆ (**b**) als Liganden in der zweiphasigen Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten

Die als Nebenreaktion auftretende Hydrierung des Octens ist abhängig von der als Lösemittel verwendeten Salzschnmelze und kann durch geeignete Wahl nahezu unterdrückt werden. Die organische Produktphase war nicht gefärbt, so daß Waffenschmidt schlußfolgerte, daß kein signifikanter Rhodiumaustrag stattfand. Versuche zur Wiederverwendbarkeit der Katalysatorphase zeigten, daß die Güte des Rückführung sehr stark von der Natur des Lösemittels abhängt. Während die Aktivität des Katalysators bei Verwendung von BMIM PF₆ über vier Zyklen nahezu konstant blieb, beobachtete man mit BMIM BF₄ als Lösemittel schon bei dem ersten Recyclingversuch einen Aktivitätsverlust von ca. 40 %.

Noch bessere Ergebnisse konnten mit ionischen Phosphinliganden auf Kobaltoceniumbasis erzielt werden (Schema 1.11b), die eine sehr gute Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten aufweisen. Bei 100 °C und 30 bar Synthesegasdruck konnte im zweiphasigen System mit BMIM PF₆ eine TOF von ca. 900 h⁻¹ und ein *n:iso*-Verhältnis von 10 erreicht werden. Zudem wurde kein signifikanter Rhodiumaustrag registriert und bei Rückführung und Wiederverwendung der Katalysatorlösung kein Aktivitätsverlust beobachtet.

Für ScCO₂ als Lösemittel in der Hydroformylierung sprechen eine Vielzahl von positiven Eigenschaften, da es sich einerseits wie ein Gas, andererseits wie eine Flüssigkeit verhält. Es ist ein billiges, sauberes und nicht-toxisches Lösemittel, das schon seit geraumer Zeit in der Lebensmittelindustrie u.a. zur Entkoffeinierung verwendet wird. ScCO₂ ist mischbar mit anderen

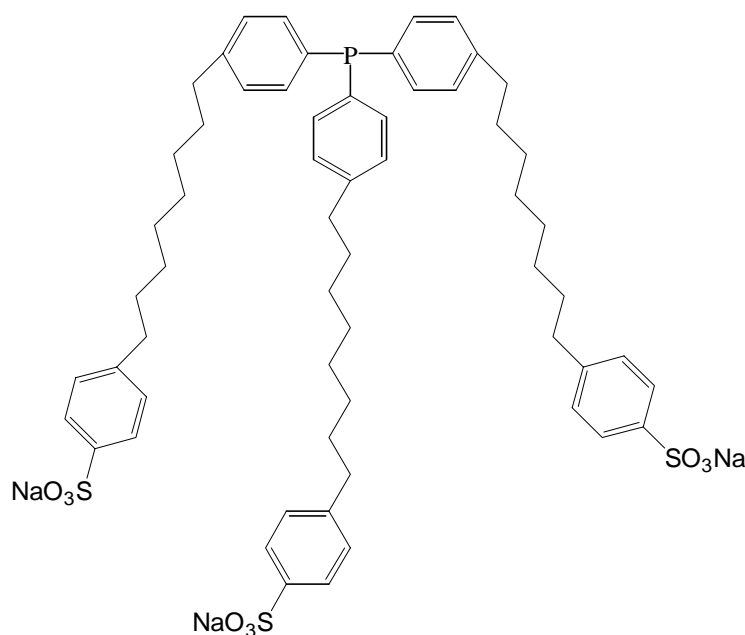
Gasen und bildet dabei keine gas/flüssig-Grenzfläche. Zudem vermag es sowohl Flüssigkeiten als auch Feststoffe zu solubilisieren und kann von diesen leicht wieder entfernt werden. Bei einer kommerziellen Anwendung stehen diesen Vorteilen jedoch die hohen Investitionskosten gegenüber, die durch die hohen Drücke, die man bei der Verwendung überkritischer Medien braucht, entstehen.

Über die Verwendung von scCO_2 als Medium für die Hydroformylierung wurde erstmals von Rathke et al. (1991) berichtet. Bei der Hydroformylierung von Propylen mit unmodifiziertem Kobaltkatalysator wurde eine etwas bessere Selektivität zum linearen Aldehyd als in organischen Lösemitteln beobachtet. Einige Jahre später stellten Kainz et al. (1997) perfluoralkyl-modifizierte Phosphinliganden her, um die Löslichkeit des Rhodiumkatalysators in scCO_2 zu erhöhen und setzte sie in der Hydroformylierung von 1-Octen ein. Sie beobachteten eine fünffach höhere Aktivität des Katalysators in scCO_2 als in Toluol. Bei einem Synthesegasdruck von 20 bar betrug der Gesamtdruck jedoch ca. 200 bar. Unterhalb der kritischen Temperatur von Kohlenmonoxid wurde aufgrund der geringen Löslichkeit des Katalysatorprecursors in der Flüssigkeit nahezu keine Aktivität beobachtet. Nach der Reaktion kann dieser Zustand durch Veränderung des Druckes und der Temperatur gezielt angesteuert werden, um die Produktphase als farblose Flüssigkeit von der Katalysatorlösung abzutrennen. Obwohl der Einsatz von scCO_2 als sauberes Lösemittel in der Hydroformylierung sehr elegant erscheint, dürfte die Anwendung dieser Methode als kommerzielles Verfahren in der Großchemie zu teuer sein. Für jeden Recyclingschritt muß das System entspannt werden, um es nach der Zugabe von frischem Edukt wieder zu komprimieren. Dieser Prozeß benötigt zudem höhere Investitionskosten als beispielsweise das wäßrig/organische Zweiphasenverfahren (van Leeuwen 2000).

1.4.4 Amphiphile Liganden

Amphiphile Liganden erhöhen zum einen die Löslichkeit des langkettigen Olefins in der wäßrigen Phase durch Bildung von Mizellen und beeinflussen zum anderen die Reaktionsgeschwindigkeit durch bevorzugte Orientierung des Katalysators an der Phasengrenzfläche. Auf diesem Gebiet, der Synthese neuartiger Liganden für die zweiphasige Hydroformylierung, ist außerordentlich viel geforscht und veröffentlicht worden (Bartik 1995, Bischoff 2000, 2001, Buhling 1995, 1996, 1997a, 1997b, Fell 1991, Ding 1994, Goedheijt 2000, Hanson 1998). Amphiphile Liganden lassen sich aufgrund ihrer Vielfältigkeit in mehrere Kategorien einteilen. Die „klassischen“ amphiphilen Liganden sind meist modifizierte Phosphine, die wie Tenside eine polare Gruppe und einen unpolaren Alkylrest enthalten. Einer

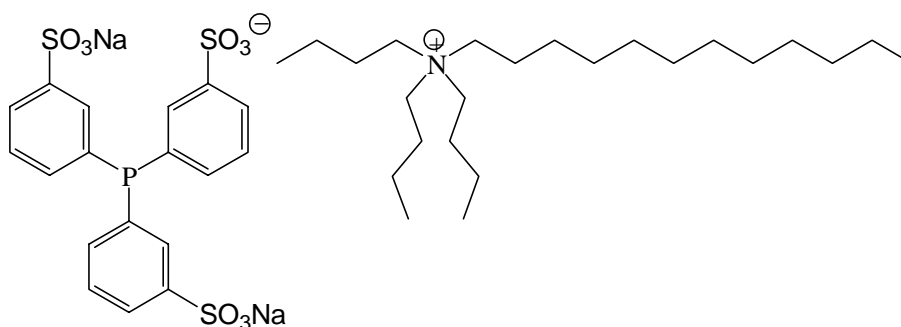
der wohl einfachsten Liganden dieser Klasse ist das monosulfonierte Triphenylphosphin TPPMS. Andere Phosphine leiten sich von der Struktur des Standardliganden TPPTS ab und beinhalten eine längere Alkylkette wie in Schema 1.12 gezeigt. Hanson (1998) konnte zeigen, daß mit zunehmender Aggregationswahrscheinlichkeit der amphiphilen Liganden die katalytische Aktivität zunimmt.



Schema 1.12: Amphiphiler Ligand für die Zweiphasenkatalyse (Hanson 1998)

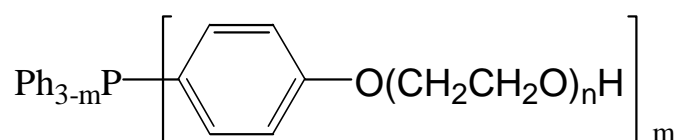
Abweichend von der Struktur in Schema 1.12 kann sich die Alkylkette auch zwischen Phosphoratom und Phenylring befinden (Bartik 1995, Bischoff 2001). Die Eigenschaften der Liganden lassen sich über die Länge der Alkylkette steuern. Experimente mit diesem und vergleichbaren Liganden ergaben bei mehreren Rh:P-Verhältnissen eine Verdopplung der Umsetzungsgeschwindigkeit von 1-Octen im Vergleich zu TPPTS. Zudem konnte ein besseres *n:iso*-Verhältnis erzielt werden. Hinsichtlich der Herstellungskosten komplizierter amphiphiler Phosphinverbindungen ist es jedoch fraglich, ob sich ein Verfahren auf Basis dieser Liganden für die Herstellung von Industriechemikalien durchsetzen kann. Ein einfacherer Weg zur Synthese amphiphiler Liganden besteht in der Einführung von Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen als Gegenionen im TPPTS-Molekül (Schema 1.13). Wie bei einem kationischen Tensid werden dabei Ammoniumionen mit mindestens einem langkettigen Alkylrest verwendet (Hoechst 1985). Wegen ihrer besseren Hydrolysebeständigkeit und

thermischen Stabilität werden quartäre Phosphoniumionen gegenüber ihren niederen Homologen bevorzugt (Hoechst 1993).



Schema 1.13: TPPTS mit einem amphiphilen Kation

Eine weitere Klasse amphiphiler Liganden nehmen die sog. „smart ligands“ ein. Darunter versteht man Liganden mit einer temperaturabhängigen Löslichkeit. Diese werden in der thermoregulierten Phasentransfer-Katalyse (TRPTC) eingesetzt, bei der der Katalysator durch Veränderung der Temperatur von der wässrigen Phase in die organische übergeht (Bergbreiter 1993, Chen 1998, 1999b, Jin 1996, Wang 2000, Zheng 1998). Die Reaktion findet homogen in der organischen Phase statt. Nach erfolgter Umsetzung kann der Katalysator durch Absenkung der Temperatur in die wässrige Phase re-extrahiert werden, um anschließend die Produkte abzutrennen. Die temperaturabhängige Löslichkeit des Rhodiumkatalysators wird durch Modifizierung der Phosphinliganden mit Ethoxylat- oder Propoxylat- Einheiten erzielt (Schema 1.14). In den letzten Jahren sind vor allem von der Gruppe um Zilin Jin eine Vielzahl solcher Liganden synthetisiert und in der Hydroformylierung eingesetzt worden.



Schema 1.14: Ligand für die thermoregulierte Phasentransferkatalyse (TRPTC)

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen mit diesen Liganden zeigte unabhängig von der Kettenlänge des Eduktes bei 100 °C und 50 bar eine TOF von 180 h⁻¹.

1.4.5 Immobilisierung des Katalysators auf polymeren Trägern

Dieser Ansatz stellt in gewisser Hinsicht eine Weiterentwicklung des Konzeptes der amphiphilen Liganden dar (Ajjou 1998, Chen 1997). Als Precursor verwendet man unmodifizierte Rhodiumkatalysatoren, die in der wäßrigen Phase an polymeren hydrophilen Trägermaterialien immobilisiert werden. Die unmittelbare Umgebung des am Polymer chemisch gebundenen Rhodiumzentrums ist lipophil, der Katalysator insgesamt jedoch wasserlöslich. Hierdurch soll eine bevorzugte Orientierung der aktiven Zentren an der Phasengrenzfläche gefördert werden. Nach diesem Konzept wurde 1-Octen zu Nonanal hydroformyliert. Die wäßrige Katalysatorlösung verlor nach drei Zyklen nicht ihre Aktivität und Selektivität. Des weiteren zeigte die organische Phase keinerlei katalytische Aktivität, so daß geschlußfolgert wurde, daß kein Rhodiumverlust durch leaching vorlag.

1.4.6 Verwendung von Lösungsvermittlern

Die Verwendung von Lösungsvermittlern in der zweiphasigen Hydroformylierung höhermolekularer Olefine wurde schon kurz nach der Einführung des RCH/RP-Verfahrens in der Patentliteratur erwähnt (Ruhrchemie 1984). Im Falle der Verwendung wasserlöslicher Kobalt-, Nickel- oder Eisenkatalysatoren findet sich sogar eine Patentanmeldung aus dem Jahre 1951 (Standard Oil 1951), in der die Hydroformylierung von 1-Undecen und α -Diisobutylene mit Hilfe von nichtionischen Tensiden beschrieben wird. Generell kommen als Lösungsvermittler in der zweiphasigen Hydroformylierung mehrere Substanzklassen zum Einsatz. Beispielsweise handelt es sich dabei um Kronenether (Hoechst 1997) bzw. Cyclodextrine (Kalck 1998, Monflier 1995b, 1995c) als Phasentransferkatalysatoren, Tenside (Chen 1999, Eniricerche 1990, Fell 1995, Dror 1981, Hoechst 1985b, Johnson Matthey 1981, Matsui 1983, Russell 1988, van Vyve 1999) und organische Lösemittel (Deshpande 1996, Hablot 1992, Hoechst 1997b, Kalck 1988).

In der Untersuchung der zweiphasigen Hydroformylierung höhermolekularer Olefine kamen eine ganze Reihe von Tensiden unterschiedlichsten Typs - nichtionisch, kationisch, anionisch und zwitterionisch - zum Einsatz. Die Natur des Tensids hat einen ganz erheblichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Die Mizellbildung tritt oberhalb einer für jedes Tensid charakteristischen (temperaturabhängigen) Konzentration ein. Diese Tensid-Mizellbildungskonzentration muß in der Katalysatorlösung erreicht werden, wenn es zu einer Substratsolubilisation kommen soll. Am Beispiel der mizellaren zweiphasigen Hydroformylierung von ω -Undecensäuremethylester wurde von Fell et al. die unterschiedliche

Wirksamkeit der verschiedenen Tenside bzw. Tensidtypen untersucht (Fell 1995). Im Vergleich zur Reaktion ohne Tensid, bei der erst nach ca. 20 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht wird, bewirken Niotenside keine und Aniontenside nur eine geringe Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit Amphotensiden und vor allem mit kationischen Tensiden wurden hingegen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydroformylierung dieses Olefins erzielt, die - so Fell - der Reaktion in homogener Lösung nahe kommen. In gleicher Reihenfolge sinkt jedoch die *n:iso*-Selektivität. Die besondere Wirksamkeit kationischer Tenside wird der positiven Ladung der hydrophilen Kopfgruppe zugeschrieben. Durch elektrostatische Anziehungskräfte erfolgt eine Anreicherung der negativ geladenen Rh-Carbonyl/Na-TPPTS-Komplexionen in der Sternschicht der Tensidmizellen. Olefin und Rhodiumkatalysator werden somit in einen für die Reaktion günstigen Kontakt gebracht. Ähnliche Ergebnisse wurden von Russel (1988) für die zweiphasige Hydroformylierung unfunktionalisierter Olefine berichtet. Bei Verwendung quatärer Ammoniumionen als Lösungsvermittler erzielte er eine etwa halb so große Umsetzungsgeschwindigkeit wie in homogener Lösung. Erstaunlicherweise reagierten langkettige Olefine wie 1-Dodecen oder 1-Hexadecen besser als das relativ kurzkettige 1-Hexen.

Mehrere anionische Tenside wurden von van Vyve (1999) in der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine eingesetzt. Im Gegensatz zu der von Fell berichteten Beobachtung erfolgt mit Natriumdodecylsulfat (SDS), als Vertreter eines anionischen Tensids, eine starke Beschleunigung der Hydroformylierung von 1-Octen und 1-Decen im Vergleich zur Reaktionsführung in tensidfreiem Medium. Die Reaktionsmischung enthält mit 25 Gew.-% Amphiphil einen recht hohen Tensidmassenanteil. Das im Überschuß vorhandene Olefin bildet dabei die kontinuierliche Phase; das Reaktionssystem besteht also aus inversen Mizellen. Bei 30 bar Synthesegasdruck und einer Reaktionstemperatur von 125 °C wurde für 1-Octen eine Anfangsgeschwindigkeit (TOF) von 568 h⁻¹ beobachtet.

Auch Tinucci und Platone (Eniricerche 1990) setzten bei ihren Untersuchungen der zweiphasigen Hydroformylierung mehrere verschiedene anionische und nichtionische Tenside ein. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden darüber hinaus auch kurzkettige Alkohole als Cotenside verwendet, um die Reaktionsmischung in eine einphasige Mikroemulsion umzuwandeln. Die Konzentrationen der amphiphilen Agentien werden in der Weise gewählt, daß die Reaktionsmischung noch bis zu einem Umsatz von 70 % als einphasige Mikroemulsion vorliegt, bevor sie sich aufgrund der stofflichen Veränderung in zwei Phasen aufspaltet. Die Phasentrennung kann auch durch Zugaben von Wasser oder weiterem Cotensid herbeigeführt werden. Als bevorzugte grenzflächenaktive Mittel werden hydrophobe anionische Tenside, wie

z. B. Alkylbenzolsulfonate oder Fettalkoholsulfate eingesetzt. Eine Mikroemulsion stellt prinzipiell ein sehr interessantes Reaktionsmedium dar. Ein deutlicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch der erforderliche Einsatz eines Cotensids mit Massenanteilen nicht unter 10 Gew.-%. Zudem ist bekannt, daß unter Hydroformylierungsbedingungen kurzkettige Alkohole mit den Reaktionsprodukten zu Acetalen reagieren können (Deshpande 1996).

Eine Möglichkeit zur Herstellung einphasiger Mikroemulsionen ohne Zusatz von Cotensiden bietet sich durch Verwendung von Alkylpolyoxethylaten als Tensidkomponente an. Niotenside wurden bei der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Dodecen von Chen et al. (1999) eingesetzt. Jedoch konnte keine Verbesserung der Geschwindigkeit der Hydroformylierung beobachtet werden. Auch Leckel (1993) beobachtete bei der Hydroformylierung von 1-Tetradecen mit und ohne Octylphenolpolyglycolether als Lösungsvermittler, daß bei gleicher Reaktionszeit ohne Tensid ein höherer Umsatz als mit Tensid erzielt werden konnte. Dies ist erstaunlich, zumal es sich bei 1-Tetradecen um ein außerordentlich hydrophobes Olefin handelt und Leckel bei seinen Untersuchungen den RCH/RP-Katalysator verwendete.

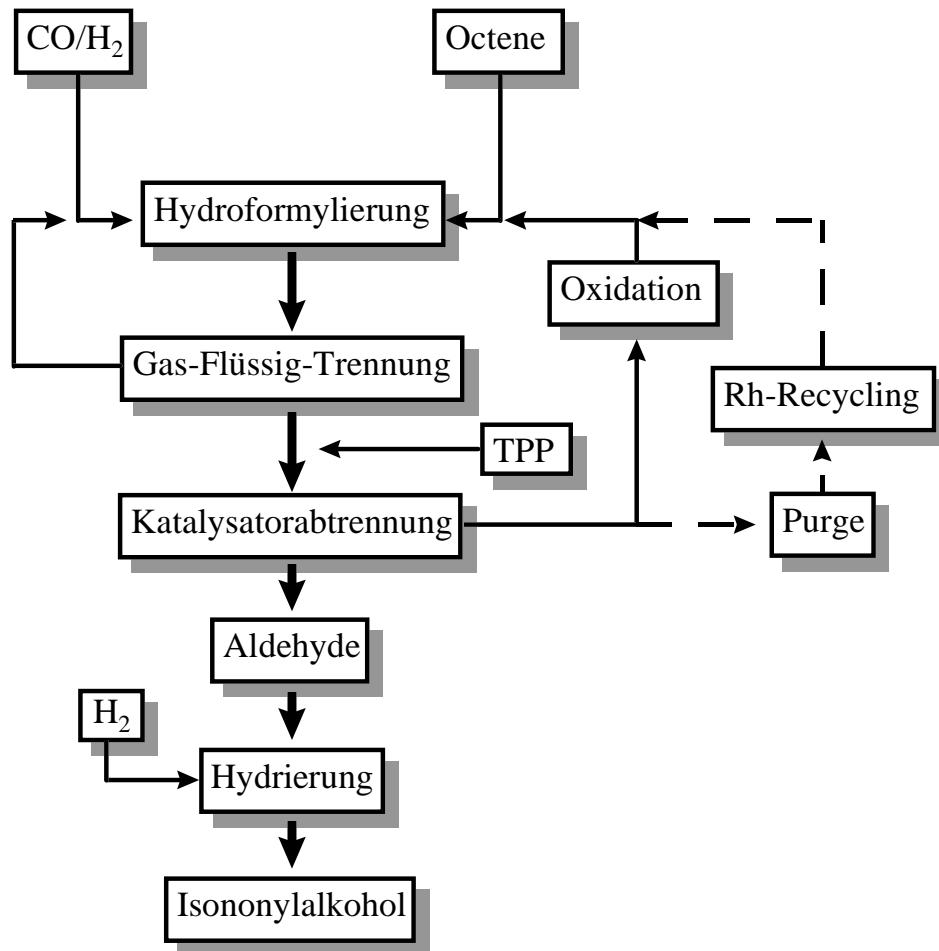
Trotz dieser Ergebnisse erschien die Suche nach einem geeigneten Lösungsvermittler aus der Fülle bekannter und kommerziell erhältlicher Tenside für die zweiphasige Hydroformylierung höhermolekularer Olefine eine sinnvolle Aufgabenstellung. Zeitgleich mit dem Beginn der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine auf der Basis nichtionischer Tenside zum Patent angemeldet (RWE-DEA 1998). Gegenstand dieser Erfindung ist wiederum die Verwendung von Mikroemulsionen mit Niotensiden als Reaktionsmedium für die Umsetzung wasserunlöslicher Olefine wie beispielsweise 1-Dodecen. Im Gegensatz zu den von Eniricerche angemeldetem Verfahren (Eniricerche 1990) wird auf die Verwendung von Cotensiden ausdrücklich verzichtet.

1.4.7 Industrielle Verfahren

1.4.1.1 Mitsubishi-Prozeß

Das Mitsubishi-Verfahren verwendet seit 1987 einen Rhodiumkatalysator für die Hydroformylierung von internen C₈-Olefinen zu Isononylalkoholen (INA). Er stellt eine Alternative zum Kobaltkatalysierten Prozeß dar, der laut Mitsubishi aufgrund der sehr hohen Drücke, die verwendet werden müssen und der unbefriedigenden Aldehydselektivität nicht wirtschaftlich ist (Onoda 1993). Wie beim „liquid recycle“ LPO-Verfahren der UCC für niedere Olefine wird die Reaktion einphasig geführt und die Produkte werden anschließend destillativ

abgetrennt. Aufgrund der niedrigeren Reaktivität interner Olefine kann jedoch nicht der im LPO-Verfahren verwendete Rh/TPP-Katalysator eingesetzt werden, da dieser zu inaktiv ist. Vielmehr wird ein unmodifizierter Rhodiumkatalysator („nacktes Rhodium“) verwendet, der eine gute Aktivität und Selektivität bezüglich der Aldehyde besitzt. Im Vergleich zur Hydroformylierung von endständigen Olefinen müssen höhere Rhodiumkonzentrationen verwendet werden. Die für die Abtrennung der Produkte notwendige Stabilität des Rhodiumkomplexes wird durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Triphenylphosphin vor dem Destillationsschritt herbeigeführt. Auf diese Weise kann der in den Hochsiedern verbleibende Rhodium-Triphenylphosphin-Komplex, ohne den Verlust durch Abscheiden von metallischem Rhodium befürchten zu müssen, zurückgewonnen werden. Die erhaltene Katalysatorlösung ist jedoch aufgrund des Triphenylphosphins wenig aktiv, so daß dieses in einer kontrollierten Oxidation in Triphenylphosphinoxid (TPPO) umgewandelt wird, bevor es erneut eingesetzt werden kann. Das System Rh/TPPO ist genauso aktiv wie nacktes Rhodium, obwohl dem TPPO schwach koordinierende Eigenschaften zugeschrieben werden. Das Verfahren ist als Blockschema in Schema 1.15 dargestellt.



Schema 1.15: Blockschema des Mitsubishi-Verfahrens

Katalysatorlösung, Octene und Synthesegas werden dem Oxo-Reaktor zugeführt. Nach der Reaktion wird die Reaktionsmischung entgast und es werden kleine Mengen an TPP zugesetzt. In der nachgeschalteten Destillationskolonne erfolgt die Abtrennung des Reaktionsproduktes, welches anschließend zu INA hydriert wird. Der Ligand wird mit Hilfe eines Oxidationsmittels in TPPO umgewandelt und dem Reaktor erneut zugeführt.

1.4.1.2 Union Carbide Verfahren für höhermolekulare Olefine

Das Prinzip der Zweiphasenkatalyse wurde in einem Verfahren der Union Carbide aufgegriffen und in einer abgewandelten Form für höhermolekulare Olefine realisiert (Cornils 1996, Union Carbide 1992, van Leeuwen 2000). Aufgrund der Hydrophobie langkettiger Olefine wird die Reaktion in einem homogenem Medium, das aus einem unpolaren Lösemittel und einem geeigneten Lösungsvermittler wie N-Methylpyrrolidon besteht, durchgeführt. Der Katalysator ist ein schwach-polarer ligandmodifizierter Rhodiumkomplex. Als Liganden werden die Alkalisalze

monosulfonierter Phosphine, z.B. TPPMS, verwendet, die in diesem Medium löslich sind. Das homogene System kann leicht in eine polare (Katalysator) und eine unpolare (Produkt-) Phase gespalten werden. Somit ist eine effiziente Abtrennung und Rückführung des Katalysators möglich. Die Phasentrennung wird entweder durch Veränderung der Temperatur oder vorzugsweise durch Zugabe von Wasser oder Methanol herbeigeführt. Abbildung 1.4 verdeutlicht das Verfahren.

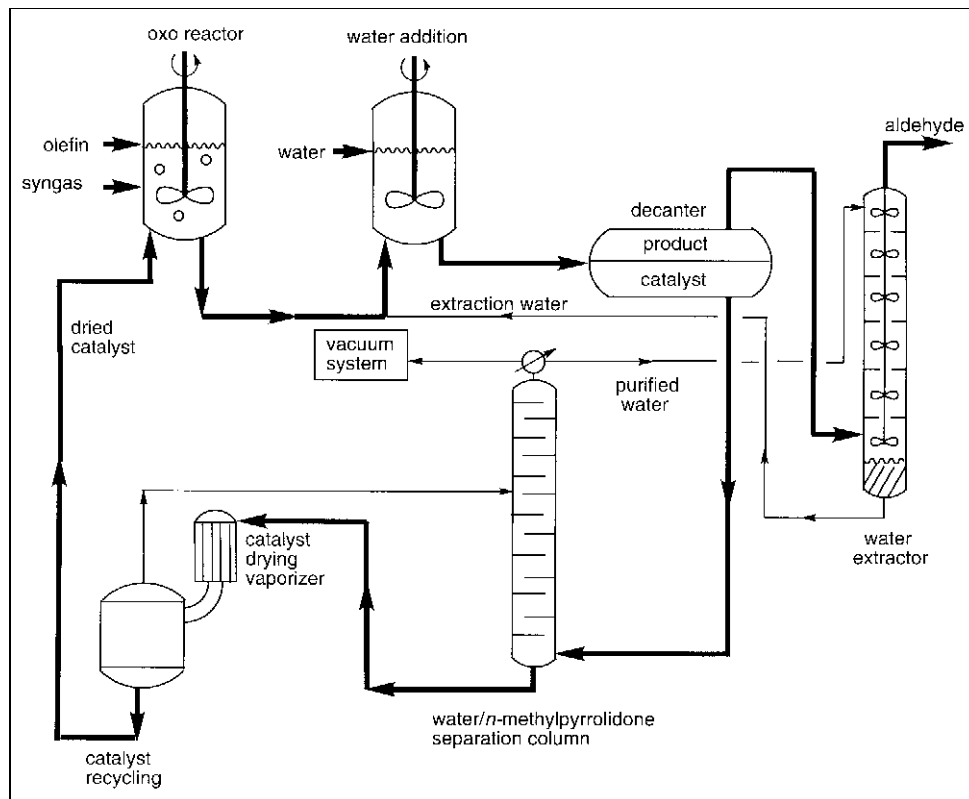


Abb. 1.4: Reaktions-Extraktions-Verfahren der Union Carbide (van Leeuwen 2000)

Nach der Reaktion im Oxo-Reaktor wird in einer Mischeinheit Wasser hinzugegeben. In einem nachfolgendem Settler kann der wasserhaltige Aldehyd von der Katalysatorlösung abgetrennt werden. Die N-Methylpyrrolidon-haltige Katalysatorphase wird durch Destillation von gelöstem Wasser befreit. Dieses dient zur Extraktion von Rhodium aus der Rohproduktphase in einem Extraktor, wodurch die Edelmetallkonzentration auf unter 1 ppm sinkt. Über einen Ionentauscher wird letztere auf Werte im ppb-Bereich zurückgedrängt. Der in Pyrrolidon gelöste Katalysator wird nach einer weiteren Trocknung dem Reaktor erneut zugeführt. Mit Temperaturen zwischen 90 und 110 °C und einem Druck von ca. 7 bar sind die Reaktionsbedingungen sehr mild. Die Inbetriebnahme eines ähnlichen Verfahrens zur Hydroformylierung von Fischer-Tropsch-

Alkenen für die Herstellung von Tensidalkoholen wurde von Sasol für das Jahr 2001 angekündigt (Chemical & Engineering News 1999). Die Kapazitäten sollen sich auf 120 000 t/a belaufen.

1.5 Kinetik der Hydroformylierung

Die Kinetik der einphasigen Hydroformylierung wurde sowohl für nieder- als auch für höhermolekulare Olefine eingehend untersucht. Beispiele dieser Untersuchungen befinden sich in Tabelle 1.4

Tab. 1.4: Kinetik der homogenen Hydroformylierung

Olefin	Katalysator und Medium	Autor
Ethylen	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Toluol	Deshpande (1998)
1-Hexen	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Ethanol	Deshpande (1988)
1-Hepten	[Rh(NBD)Cl] ₂ /PPh ₃ ^{a)}	Royo (1982)
1-Octen	Rh(CO) ₂ acac/Phosphit ^{b)} in Toluol	van Rooy (1995)
1-Decen	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Benzol	Divekar (1993)
1-Dodecen	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Toluol	Bhanage (1997)
Allylalkohol	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Ethanol	Deshpande (1989)
Styrol	HRh(CO)(PPh ₃) ₃ in Toluol	Nair (1999)

a) in verschiedenen Lösemitteln; NBD = Norbornadien

b) Tris(2-*tert*-butyl-4-methylphenyl)phosphit

Die Zweiphasenkatalyse war eine der bedeutendsten reaktionstechnischen Entwicklungen der letzten Jahre, da sie es ermöglichte, einen homogenen Katalysator auf einfache und daher wirtschaftliche Art von den Reaktionsprodukten abzutrennen (Cornils 1998). Über die Kinetik der zweiphasigen Hydroformylierung wird jedoch nur relativ wenig berichtet. Meist beschränken sich die Untersuchungen der Kinetik auf die Aufstellung eines empirischen Geschwindigkeitsgesetzes, das die im kinetisch kontrollierten Bereich der Reaktion beobachteten Einflüsse der Reaktionsparameter wiedergibt (Chaudhari 1995, Cornils 1998, Hablot 1992, Purwanto 1995). Mechanistische Geschwindigkeitsmodelle sowie Betrachtungen zum Stoffübergang in dem Reaktionssystem Gas/Flüssigkeit/Flüssigkeit werden nur selten in die Gesamtkinetik eingebunden (Lekhal 1999, Wachsen 1998).

Aufgrund der niedrigen Umsetzungsgeschwindigkeit langkettiger Olefine wurde die Hydroformylierung meist in Anwesenheit von Lösungsvermittlern untersucht. Diese üben einen Einfluß auf die Kinetik der Reaktion aus, indem sie beispielsweise den Reaktionsort bestimmen. Die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen ohne Lösungsvermittler wurde von Bhanage (1995) untersucht. Das Volumenverhältnis wäßriger zu organischer Phase wurde so gewählt, daß das in Toluol gelöste Edukt die kontinuierliche Phase bildete. Der Einfluß der Rhodium-, TPPTS-, und Eduktkonzentration sowie der Partialdrücke von CO und H₂ wurde in einem Temperaturbereich von 353 bis 373 K untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration und des Wasserstoffdruckes. Für den Partialdruck des Kohlenmonoxids wurde eine Ordnung von ca. 0,7 festgestellt. In der homogenen Hydroformylierung wird hingegen meist eine CO-Inhibierung beobachtet, da die Löslichkeit von Kohlenmonoxid in organischen Lösemitteln höher ist und somit die Bildung der inaktiven Dicarbonylspezies (RCO)Rh(CO)₂(TPP)₂ begünstigt wird. Die Kinetik der zweiphasigen Reaktion kann nach Bhanage durch das folgende Geschwindigkeitsmodell beschrieben werden.

$$R = \frac{k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D}{1 + \alpha \cdot B} \quad (1.1)$$

mit

A = Partialdruck Wasserstoff

B = Partialdruck Kohlenmonoxid

C = Katalysatorkonzentration

D = Olefinkonzentration

k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

K₁, K₂, K₃, α = Konstanten

Gleichung 1.1 stimmt mit dem bekannten Mechanismus des Hydroformylierungszyklus, bei dem die Addition von Wasserstoff an die Acylspezies als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wird, gut überein.

Die Kinetik der Hydroformylierung von 1-Octen wurde auch unter Zusatz von Co-Solventien wie Ethanol, Methanol oder Acetonitril untersucht (Deshpande 1996). Der beschleunigende Einfluß dieser Co-Solventien beruht auf der höheren Löslichkeit von 1-Octen in der Katalysatorlösung. Die Konzentrationen des Eduktes und des Katalysators gehen mit einer

Ordnung von eins in das empirisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetz ein. Im Gegensatz zur lösemittelfreien Hydroformylierung ist die Ordnung in der Wasserstoffkonzentration kleiner eins. Für höhere Partialdrücke an Kohlenmonoxid wird aufgrund der höheren Löslichkeit des Gases im Ethanol/Wasser-Gemisch eine Inhibierung beobachtet. Die Kinetik der Reaktion kann durch Gleichung 1.2 beschrieben werden.

$$R = \frac{k \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D}{(1 + K_A \cdot A) \cdot (1 + K_B \cdot B)^3} \quad (1.2)$$

K_A und K_B sind Konstanten

Aus den Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 323 bis 343 K ergab sich eine Aktivierungsenergie von ca. 67 kJ mol⁻¹.

2 Emulsionen und Mikroemulsionen

Eine Emulsion ist ein heterogenes System aus zwei ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten. In der Regel handelt es sich dabei um Wasser oder eine wäßrige Lösung und ein organisches Lösemittel („Öl“). Durch Einwirkung mechanischer Energie in Form von Rühren oder Schütteln lassen sich die Phasen zwar dispergieren, jedoch entmischen sie sich nach Beendigung der Krafteinwirkung wieder recht schnell. Solche instabilen Dispersionen werden „ungeschützte“ Emulsionen genannt. Sie bestehen aus fein verteilten Tröpfchen der einen („disperse Phase“) in der anderen Flüssigkeit („kontinuierliche Phase“). Je nachdem, welche der beiden Flüssigkeiten die kontinuierliche Phase und welche die disperse Phase darstellt, unterscheidet man zwischen Wasser-in-Öl (W/O) oder Öl-in-Wasser (O/W) Emulsionen. Die spontane Entmischung ist eine Folge des Strebens nach dem thermodynamisch stabilsten Zustand, der in diesem Fall gleich dem Zustand geringstmöglicher Phasengrenzfläche zwischen wäßrigem und unpolarem Medium ist. Um die Aufspaltung der Phasen zu verlangsamen, werden oftmals grenzflächenaktive Substanzen („Tenside“) zugesetzt. Diese adsorbieren an der Wasser-Öl-Phasengrenze, setzen die Grenzflächenspannung herab und wirken der Koaleszenz der dispergierten Tröpfchen entgegen (Abb. 2.1).

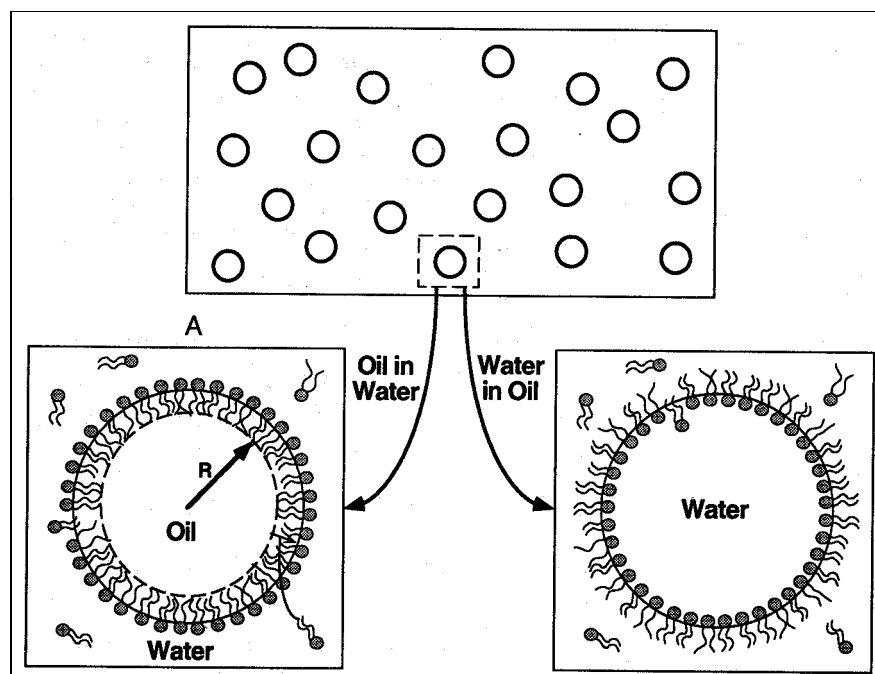


Abb. 2. 1: Adsorption von Tensiden an den Grenzflächen von O/W und W/O-Emulsionen
(Evans und Wennerström 1994)

Die durch Zugabe grenzflächenaktiver Substanzen entstehende („geschützte“) Emulsion ist zwar kinetisch, jedoch nicht thermodynamisch stabil. Das System hat weiterhin das Bestreben sich zu entmischen, auch wenn dies nur sehr langsam erfolgt. Eine typische Eigenschaft von sowohl geschützten als auch ungeschützten Emulsionen ist ihr milchig-trübes Aussehen. Aufgrund der relativ großen Tröpfchendurchmesser geschützter Emulsionen (ca. 1 bis 100 μm) werden diese auch Makroemulsionen genannt.

Mikroemulsionen dagegen sind thermodynamisch stabile, transparente, optisch isotrope und makroskopisch homogene flüssige Phasen. Ein solches System beschrieben erstmals Hoar und Schulman 1943, die einer mit Tensid geschützten Emulsion einen Alkohol zusetzten und daraufhin eine transparente Lösung erhielten. Den Ausdruck „Mikroemulsion“ führten erstmals Schulman et al. im Jahre 1959 ein. Mit Abmessungen von 10 bis 200 nm sind die Tröpfchendurchmesser in Mikroemulsionen erheblich kleiner als in Emulsionen. Die unterschiedlichen Arten von Emulsionen sind in Abbildung 2.2 dargestellt (Dörfler 1994). Die Teilchengröße und die Stabilität sind die wesentlichen Unterschiede zwischen Makro- und Mikroemulsionen.

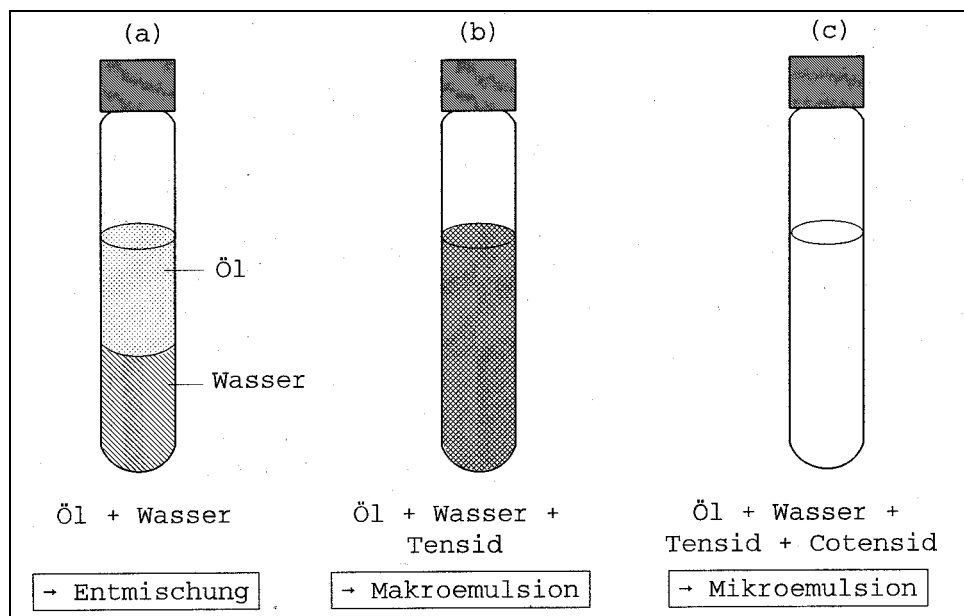


Abb. 2.2: Bildung einer Makro- und Mikroemulsion aus einem binären nicht-mischbaren Wasser/Öl-System (Dörfler 1994).

(a) Das binäre System Öl/Wasser entmischt sich spontan. Durch die Zugabe eines Tensids bildet sich eine opaleszierende Makroemulsion (b). Wird ein geeignetes Cotensid zugesetzt, erhält man eine klare und thermodynamisch stabile Mikroemulsion (c).

Zu den speziellen Eigenschaften von Mikroemulsionen gehören die besonders niedrige Grenzflächenspannung, ihre sehr große innere Phasengrenzfläche sowie die Fähigkeit, unpolare und polare Substanzen durch Kompartimentierung in Form von Tröpfchen miteinander zu solubilisieren. Ein besonders interessanter Aspekt ist dabei die Reversibilität der Solubilisierung von Substanzen über die Steuerung des Phasenverhaltens. So kann beispielsweise Erdöl in der tertiären Erdölförderung (*enhanced oil recovery*) durch Fluten mit einer Tensidlösung in eine Mikroemulsion überführt und zu Tage gebracht werden. Durch Veränderung der Temperatur und/oder der Zusammensetzung des Mehrkomponentensystems wird eine Phasentrennung hervorgerufen, so daß das Erdöl abgetrennt und die wäßrige Tensidlösung zurückgewonnen werden kann (Spilgies 1996). Die potentielle Anwendung von Mikroemulsionen in der tertiären Erdölförderung hat die Erforschung dieser Systeme vor allem in den 70er und 80er Jahren sehr stimuliert (Schwuger 1995, Zana 1994). Allgemein lassen sich die technischen Anwendungsmöglichkeiten von Mikroemulsionen in die Bereiche Verkaufsprodukte, Prozeßhilfsmittel und chemische Reaktionen einteilen (Brandt 1998). So ist neben der tertiären Erdölförderung der Einsatz von Mikroemulsionen als Schmiermittel und Schneideöle vorteilhaft. Im Bereich Kosmetik und Pharma können Mikroemulsionen als Lösemittel für Wirkstoffe dienen. Durch die thermodynamische Stabilität solcher Formulierungen kann die Haltbarkeit von beispielsweise proteinhaltigen Präparaten verlängert werden. Weitere Einsatzgebiete sind Extraktionsprozesse, Reinigungsverfahren, die Textilfärbung sowie die Verwendung von Mikroemulsionen für Allzweckreiniger, Flüssigwaschmittel und Holzschutzmittel. Im Bereich chemischer Reaktionen werden Mikroemulsionen als Reaktionsmedium vor allem für Polymerisationen, aber auch für enzymkatalysierte Umsetzungen, organische Synthesen sowie für Fällungsreaktionen zur Herstellung von Nanopartikeln diskutiert. Eine kurze Übersicht übergangsmetallkatalysierter homogener Reaktionen in Mikroemulsionen und tensidischen Lösungen wird in Kapitel 2.3 gegeben.

2.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Eine aus Wasser und Öl bestehende Mischung ist zweiphasig, da sich Flüssigkeiten mit entgegengesetzter Polarität praktisch nicht ineinander lösen. Wie im vorherigen Kapitel bereits gezeigt wurde, kann durch Zugabe eines Tensids dieses Verhalten geändert werden, so daß beispielsweise auch eine einphasige Mischung entstehen kann, in der Öl und Wasser vollständig ineinander emulgiert sind. Bei gleicher Zusammensetzung können jedoch in Abhängigkeit weiterer Variablen, beispielsweise der Temperatur, auch Mikroemulsionen gebildet werden, die

im Gleichgewicht mit einer öligen und/oder einer wäßrigen Überschußphase stehen. Die systematische Untersuchung von Mikroemulsionen zur Erstellung von Phasendiagrammen, wurde in den siebziger und achtziger Jahren vor allem durch Arbeiten von Kahlweit und Strey (Kahlweit 1988, Kahlweit und Strey 1985, 1987, 1988) vorangetrieben. Inzwischen kann das grundsätzliche Phasenverhalten von Mischungen aus Wasser, Öl und nichtionischen Tensiden als aufgeklärt angesehen werden (Schomäcker 1992). Ionische Tenside verhalten sich genau entgegengesetzt zu nichtionischen Tensiden (Kahlweit 1993). Ist das Phasenverhalten nichtionischer Amphiphile in Bezug auf die Änderung einer Variablen, beispielsweise der Temperatur, bekannt, so kann auch das Verhalten ionischer Tenside qualitativ vorausgesagt werden.

Zur Darstellung des Phasenverhaltens ternärer Wasser/Öl/Tensid-Mischungen bedient man sich eines Phasenprismas, welches aus einem Gibbsschen Phasendreieck als Grundfläche und z. B. der Temperatur als Ordinate besteht. Die Abhängigkeit des Phasenverhaltens vom Druck ist schwach und kann vernachlässigt werden. Die stoffliche Zusammensetzung der ternären Mikroemulsion wird über den Massenanteil α des Öls in der binären Wasser/Öl-Mischung und den Massenbruch des Tensides in der Gesamtmischung γ charakterisiert:

$$\alpha = \frac{m(\text{Öl})}{m(\text{Öl}) + m(\text{Wasser})} \quad (2.1)$$

$$\gamma = \frac{m(\text{Tensid})}{m(\text{Tensid}) + m(\text{Öl}) + m(\text{Wasser})} \quad (2.2)$$

In Abbildung 2.3 ist ein aufgefaltetes Phasenprisma, anhand dessen die jeweils binären Systeme Wasser/Tensid, Wasser/Öl und Tensid/Öl gut zu erkennen sind, für ein Dreikomponentensystem schematisch dargestellt. Die binäre Mischung Wasser/Öl besitzt eine große Mischungslücke, die nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Das System nichtionisches Tensid/Öl dagegen weist eine untere Mischungslücke auf, deren oberer kritischer Punkt cp_α in der Nähe des Schmelzpunktes liegt. Oberhalb T_α sind Tensid und Öl in jedem Verhältnis mischbar. Interessanter ist das binäre Gemisch Wasser/Tensid, welches sowohl eine untere als auch eine obere Mischungslücke besitzt. Knapp oberhalb des Schmelzpunktes (Raumtemperatur) ist die binäre Lösung im gesamten Meßfenster einphasig. Bei einer Tensidkonzentration oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) handelt es sich allerdings nicht um eine

molekulardisperse, sondern um eine mizellare Lösung. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Tensids in Wasser ab und das System trennt sich ab dem kritischen Punkt cp_β in eine konzentrierte und eine verdünnte mizellare Lösung.

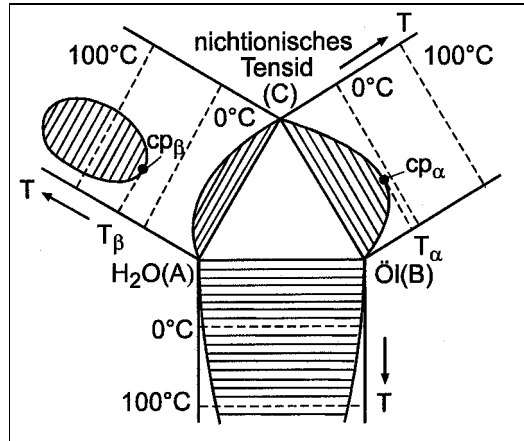


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des aufgefalteten Phasenprismas (Sottmann 1997)

Das Phasenverhalten der drei binären Mischungen ist eng mit dem des Dreikomponentensystems verbunden (Sottmann 1997). Abbildung 2.4 zeigt das Phasenprisma für ein solches System als dreidimensionales Diagramm mit den dazu beobachteten Phasenzuständen. Bei niedriger Temperatur befindet sich das (hydrophile) Tensid in der wäßrigen Phase. Die Gesamtmischung ist zweiphasig und besteht aus einer tensidreichen wäßrigen Phase, in welcher Öl dispergiert ist und einer organischen Überschußphase („Exzeßphase“). In Anlehnung an die Nomenklatur von Knickerbocker et al. (1979) kennzeichnet man diesen Zustand mit dem Symbol $\underline{2}$ und meint damit allgemein eine O/W-Mikroemulsion, die im Gleichgewicht mit einer öligen Exzeßphase steht. Bei hohen Temperaturen liegt hingegen eine W/O-Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer (unteren) wäßrigen Exzeßphase vor (Symbol $\bar{2}$). Der Übergang von $\underline{2}$ nach $\bar{2}$ erfolgt je nach Tensidgehalt entweder direkt oder über ein Dreiphasen- (3) bzw. Einphasengebiet (1). Bei einer dreiphasigen Mischung stellt die mittlere Phase (c) die tensidreiche Mikroemulsion dar, die im Gleichgewicht mit einer Öl- (b) und einer Wasserphase (a) steht. Eine einphasige Mikroemulsion wird bei höheren Tensidanteilen beobachtet.

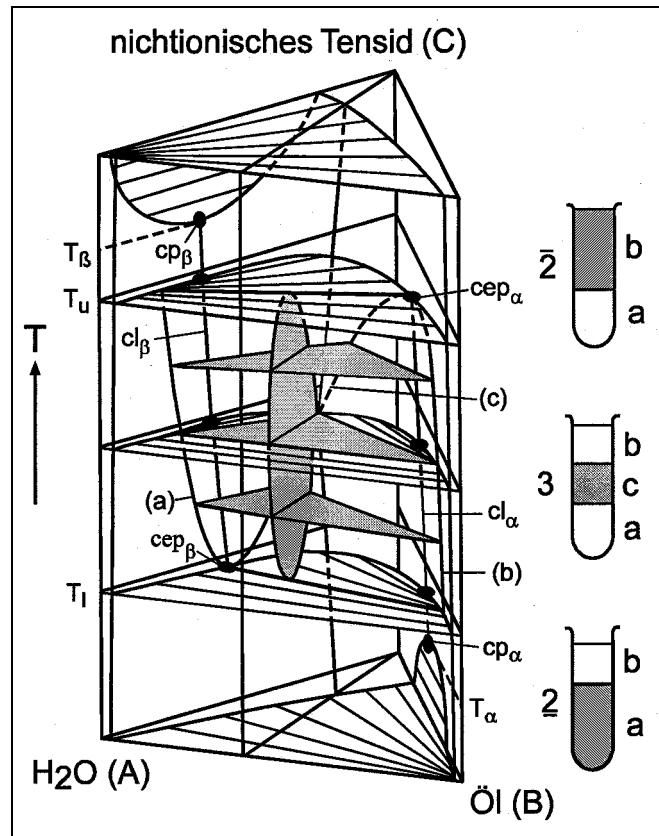


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines Phasenprismas mit dem Gibbs'schen Dreieck als Grundfläche und der Temperatur als Ordinate. Die Reagenzgläser zeigen das Phasenverhalten des Systems Wasser (A), Öl (B) und nichtionisches Tensid (C) (Sottmann 1997).

Um das Phasenverhalten ternärer Mikroemulsionen, insbesondere die Lage und die Ausdehnung der verschiedenen Phasengebiete genauer zu untersuchen, ist es nützlich, vertikale Schnitte in das Phasenprisma zu legen. Indem entweder α oder γ konstant gehalten wird, werden dabei pseudobinäre Phasendiagramme konstruiert. Abbildung 2.5 zeigt das Phasenprisma in vereinfachter Form mit den beiden gebräuchlichen Schnitten. Das Verhältnis Öl zu Wasser wird oftmals mit $\alpha = 0,5$ festgelegt und das Phasenverhalten bei Variation der Temperatur und des Tensidmassenanteils γ untersucht. Daher nehmen letztere pseudobinäre Diagramme eine besondere Stellung in der Untersuchung ternärer Gemische ein (Lade 2000).

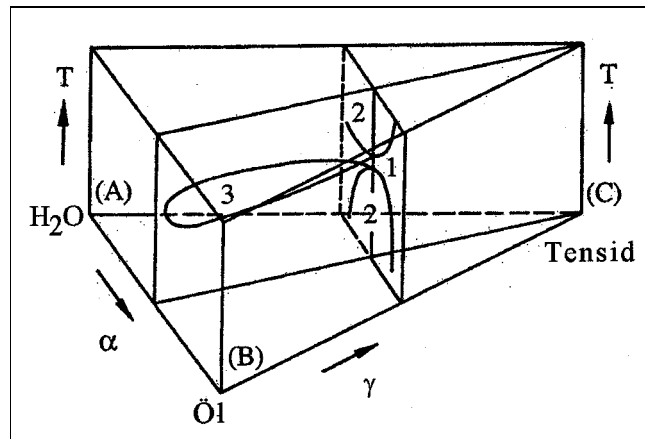


Abb. 2.5: Schematisches Phasenprisma mit den pseudobinären Schnitten bei $\alpha = 0,5 = \text{const}$ und $\gamma = \text{const}$. (Lade 2000)

Die sich aus Abbildung 2.5 ergebenden T - γ bzw. T - α -Diagramme sind in den Abbildungen 2.6 und 2.7 dargestellt. Erstere hat üblicherweise die Gestalt eines Fisches und kann zur Erläuterung der Entwicklung eines ternären Systems, ausgehend von einer binären Mischung über eine Makroemulsion bis hin zur Bildung einer Mikroemulsion, dienen. Ein Gemisch aus gleichen Anteilen Wasser und Öl besteht aus zwei Phasen. Bei Zugabe geringer Mengen eines Amphiphils verteilt sich dieses auf beide Phasen, in denen es molekulardispers vorliegt (Punkt 1 in Abb. 2.6). Da sich Tensidmoleküle an der Grenzfläche anlagern, beobachtet man eine deutliche Verringerung der Grenzflächenspannung, wodurch eine Vergrößerung der gesamten Grenzfläche energetisch begünstigt wird. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration bildet sich die schon oben angesprochene dritte Phase (Punkt 2), in der Öl- und Wasserschichten durch eine tensidhaltige Schicht getrennt vorliegen. Wegen ihrer Mikrostruktur wird die mittlere Phase auch als bikontinuierliche Mikroemulsion bezeichnet. Bei konstanter Temperatur und zunehmendem Tensidgehalt (Übergang von Punkt 2 zu 3) werden die beiden Überschussphasen kontinuierlich in die Mikroemulsionsphase aufgenommen, so daß schließlich eine makroskopisch homogene Lösung entsteht. Eine bikontinuierliche Mikrostruktur ist nicht nur im dreiphasigen Gebiet, sondern auch in einphasigen Mikroemulsionen, insbesondere in der Nähe des Verbindungspunktes zum Dreiphasenkörper, vorzufinden. Darüber hinaus existieren bei hohen Tensidkonzentrationen Strukturen, die dem Typ W/O oder O/W entsprechen. Je nach Temperatur kann es außerdem zur Bildung lamellarer Phasen kommen (Dörfler 1994, Kahlweit 1988). Die genaue Kenntnis der oberen und unteren Temperaturgrenzen des Drei- und Einphasengebietes ist für die Durchführung von Reaktionen mit anschließender Abtrennung der organischen Produkte von großer Bedeutung.

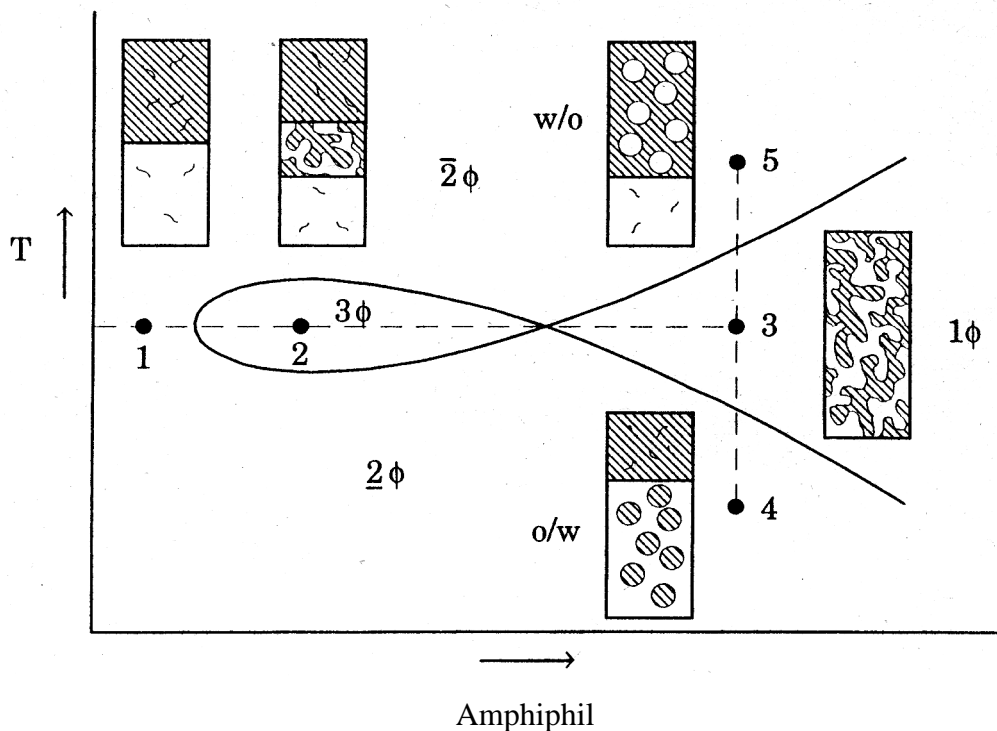


Abb. 2.6: Temperaturabhängiges Phasenverhalten bei konstantem Öl/Wasser-Verhältnis und variierendem Tensidanteil (Spilgies 1996)

Das bei konstantem Tensidmassenanteil erhaltene Phasendiagramm (Abb. 2.7) zeigt bei höheren Werten von γ einen "homogenen isotropen Kanal" zwischen den beiden Zweiphasengebieten. Untersuchungen zur Mikrostruktur zeigten, daß auf der wasserreichen Seite bei niedrigen Temperaturen eine O/W- und umgekehrt auf der ölreichen Seite bei hohen Temperaturen eine W/O-Mikroemulsion vorliegt. Im Zwischenbereich existiert hingegen eine bikontinuierliche Struktur mit ausgedehnten Wasser- und Ölbereichen.

Die in Abhängigkeit von α oder γ beobachteten Mikrostrukturen können mit Hilfe von Modellen zur Bestimmung der Domänengröße ξ vorhergesagt werden (de Gennes 1982). Bei konstantem γ und variierendem Öl/Wasser-Verhältnis α durchläuft die charakteristische Länge ξ ein Maximum bei etwa $\alpha = 0,5$. Hingegen ergibt sich bei zunehmendem Tensidmassenanteil γ und konstantem α eine kontinuierliche Abnahme der Domänengröße (Abbildung 2.8).

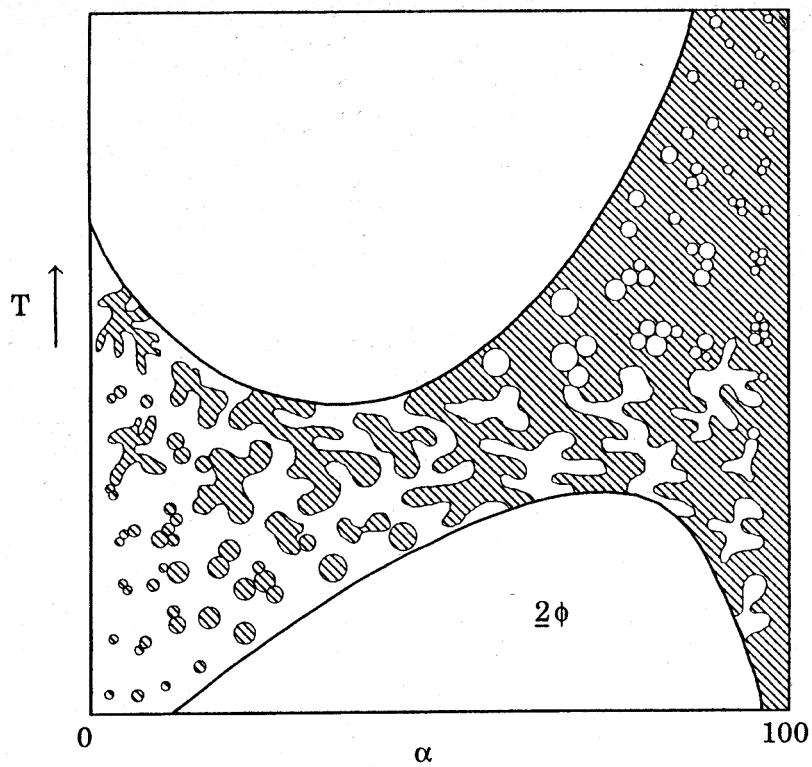


Abb. 2.7: Temperaturabhängiges Phasenverhalten bei konstantem Tensidanteil ($\gamma > \tilde{\gamma}$) und variierendem Öl/Wasser-Verhältnis (Knoche und Schomäcker 1989)

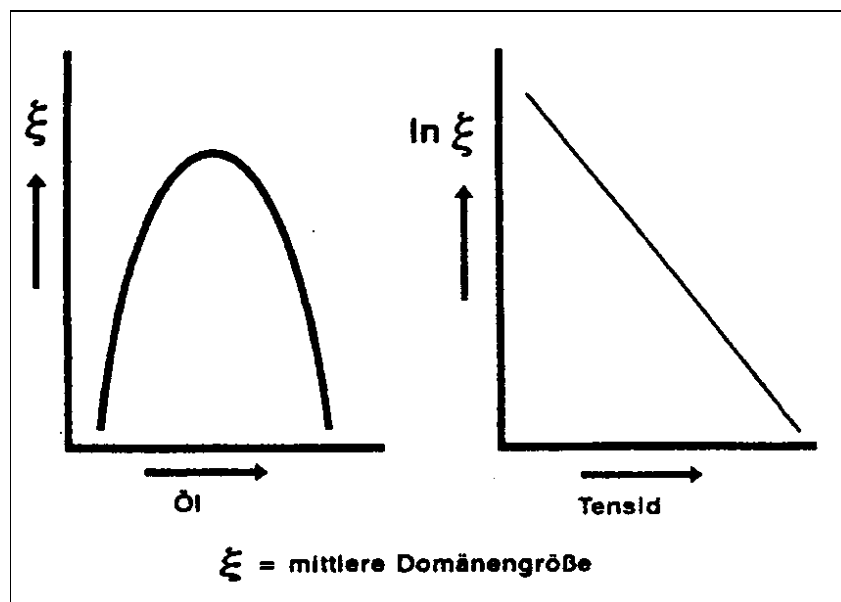


Abb. 2.8: Abhängigkeit der mittleren Domänenengröße vom Öl- und Tensidgehalt (Stickdorn 1994)

Maßgebend für ξ ist letztendlich die Größe der spezifischen Phasengrenzfläche A/V (Sottmann 1997). Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß sich alle Tensidmoleküle an der Grenzfläche befinden, gilt:

$$\frac{A}{V} = N_s \cdot a_s = \frac{\phi_s \cdot a_s}{v_s} \quad (2.3)$$

Die Größe der spezifischen Phasengrenzfläche ist somit proportional zur Teilchenzahldichte N_s der Tensidmoleküle, die über den Volumenanteil ϕ_s des Tensids und das Volumen eines Amphiphilmoleküls v_s ausgedrückt werden kann. Ferner geht der Flächenbedarf a_s der Tensidkopfgruppe in die Berechnung der Phasengrenzfläche ein. Mit einem typischen Wert von $0,5 \text{ nm}^2$ für a_s und einer Tensidkonzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ergibt sich aus Gleichung 2.3 eine innere spezifische Phasengrenzfläche von $1,5 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. Einen genaueren Wert erhält man, indem man die Verteilung des Tensides auf die beiden Phasen berücksichtigt, so daß der reale Zahlenwert für ϕ_s letztendlich kleiner sein dürfte (Sottmann 1997).

2.2 Dynamisches Verhalten

Neben dem Phasenverhalten und der Mikrostruktur, die im wesentlichen ein statisches Bild von Mikroemulsionen vermitteln, stellt das dynamische Verhalten der Mikrodomänen von O/W- oder W/O-Mikroemulsionen einen weiteren interessanten Aspekt dieser Reaktionsmedien dar. Nach Lade (2000) lassen sich die dynamischen Prozesse in vier verschiedene Arten aufteilen:

- Die Bewegung einzelner Moleküle in der Mikroemulsion, vor allem die der Tensidmoleküle, die durch ihre Bewegung zwischen Bulkphase und Grenzflächenfilm letztere kontinuierlich erneuern.
- Die Bewegung des Grenzflächenfilms als Einheit.
- Die Bewegung ganzer Tröpfchen oder Mizellen (Tropfendiffusion).
- Die Kollision einzelner Tropfen, deren kurzzeitige Verschmelzung und der dadurch bedingte Austausch der Komponenten innerhalb dieser Tropfen.

Die Natur des dynamischen Verhaltens von Mikroemulsionen kann in einer ganz beträchtlichen Weise den Vorgang einer chemischen Reaktion beeinflussen. Kenntnisse über die Kinetik des Tropfenaustausches sind beispielsweise bei der Modellierung der Nanopartikelherstellung in W/O-Mikroemulsionen von Nutzen. Eine Reihe von Untersuchungen belegen, daß der Austauschprozeß von Mikroemulsionstropfen sehr schnell erfolgen kann (Zana 1994). Mit

Austauschraten im Bereich von Mikrosekunden dürfte das Bild von starren Mizellen, die sich wie Mikroreaktoren verhalten, überholt sein (Lade 2000). Naturgemäß ist dieser Prozeß, der über zeitaufgelöstes Fluoreszenzquenching verfolgt werden kann, u.a. von den Eigenschaften des Öls und des Tensides abhängig. Mit zunehmender Länge der Alkylkette des Tensides sinkt die Austauschgeschwindigkeit zwischen den Tröpfchen. Zusammen mit der oben erwähnten Bewegung von Grenzflächenmolekülen und der dadurch induzierten Erneuerung der Phasengrenzfläche, dürfte der Austauschprozeß zwischen den Tropfen einen wichtigen Beitrag hinsichtlich einer effizienten Reaktionsführung zwischen ineinander nichtlöslichen Komponenten in Mikroemulsionen leisten.

Einen in Bezug auf die kontinuierliche Erneuerung der Grenzfläche ähnlichen dynamischen Prozeß beschreibt Ruckenstein (1996) für Makroemulsionen. In solchen Systemen ist die Tensidkonzentration nicht einheitlich verteilt, sondern in Abhängigkeit vom Alter der Grenzfläche bei älteren Oberflächen höher als bei jungen. Als Konsequenz daraus ist die Grenzflächenspannung bei ersteren niedriger als bei letzteren, was die Entstehung eines Grenzflächenspannungsgradienten zur Folge hat. Durch das Bestreben des Systems, sich in die Richtung des geringstmöglichen energetischen Zustandes zu bewegen, werden die Flächen mit niedriger Grenzflächenspannung sich ausweiten, während diejenigen mit hoher Grenzflächenspannung die Tendenz haben, sich zu kontrahieren. Das Ergebnis ist eine Marangoni-Bewegung in Richtung niedriger Grenzflächenbelegung. Nach Schwuger (1996) ist mit dem Transport von Tensiden auch ein Mitführen der angrenzenden Fluidschicht verbunden. Der Marangoni-Effekt spielt, da er die Koaleszenz verhindert, nicht nur bei der Herstellung von Emulsionen eine große Rolle, sondern kann auch durch Förderung des Stoffaustausches bei chemischen Reaktionen von Nutzen sein.

2.3 Reaktionen in Mikroemulsionen und mizellaren Lösungen

Mikroemulsionen weisen eine ganze Reihe von Eigenschaften auf, die sie als Reaktionsmedium interessant machen. In ihnen können große Mengen an Reaktanden mit entgegengesetzter Löslichkeit solubilisiert werden. Nach erfolgter Reaktion ist es oft möglich, einen Zustand anzusteuern, bei dem die zu trennenden Komponenten in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Die Reaktion findet meist an der Phasengrenzfläche statt (Cornils 1998). Mit einer Größe von bis zu $10^5 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ liegt sie nach Zlokarnik (1991) drei bis vier Größenordnungen über der einer gerührten flüssig/flüssig-Emulsion. Aufgrund der geringen Tropfengröße befindet sich ein relativ großer Anteil des Gesamtvolumens in der Nähe der Grenzfläche (Stickdorn 1994). Aus diesem

Grund laufen Reaktionen in Mikroemulsionen seltener stofftransportkontrolliert ab als in makroskopisch heterogenen Systemen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von mizellaren Lösungen zur Durchführung chemischer Reaktionen ist nach Reichardt (1990) deren Fähigkeit, organische Substrate in einer spezifischen Orientierung zu solubilisieren. Da die Viskosität innerhalb der Mizellen viel höher ist als im umgebendem Medium, ist die Bewegungsfreiheit der solubilisierten Substratmoleküle eingeschränkt. Diese sogenannte Mikroviskosität kann einen Einfluß auf die Geschwindigkeit und die Selektivität der Reaktion haben.

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele über die Verwendung von Mikroemulsionen und mizellaren Lösungen als Medium für chemische Reaktionen. Eine gute Übersicht über in Mikroemulsionen durchgeführte Reaktionen wurde von Schomäcker (1992) zusammengestellt. Sie lassen sich in folgende Kategorien einteilen:

- Biochemische, enzymkatalysierte Umsetzungen
- Fällungsreaktionen, beispielsweise zur Herstellung von Nanopartikeln
- Polymerisationen
- organische Synthesen, darunter übergangsmetallkatalysierte homogene Reaktionen.

Darüber hinaus wurden Tenside auch zur Stabilisierung kolloidaler Übergangsmetall-suspensionen in der heterogenen Katalyse eingesetzt (Larpent 1992).

Mit der Entwicklung und der erfolgreichen Industrialisierung der wäßrig-organischen Zweiphasenkatalyse (Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß) gewann auch die Verwendung von Tensiden in der homogenen Katalyse immer mehr an Bedeutung. Das gemeinsame Ziel dabei ist, einen in Wasser gelösten homogenen Katalysator in Kontakt mit einem hydrophoben langkettigen Substrat zu bringen. Nach erfolgter Reaktion soll das Produkt leicht von der Katalysatorphase abzutrennen sein. Die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen dieser Systeme erstrecken sich nicht nur auf die zweiphasige Hydroformylierung, sondern beispielsweise auch auf die Wacker-Oxidation langkettiger Olefine, die Telomerisation von Butadien mit Wasser zu Octadienol sowie diverse homogene Hydrierungsreaktionen. Tabelle 2.1 enthält eine kurze Übersicht einiger im zweiphasigen Medium und mit Hilfe von Tensiden durchgeführten homogen-katalytischen Reaktionen.

Tab. 2.1: Beispiele einiger homogen-katalysierter Reaktionen in mizellaren Reaktionsmedien

Reaktionen	Tenside ¹⁾	Literatur
Telomerisation von Butadien mit Wasser	C ₁₂ E ₂₃ (n.), C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ OH (k.), C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na (a.)	Monflier et al. (1995) Elf Atochem (1994)
Telomerisation von Butadien mit Wasser	C ₁₇ E _j , j = 2, 10, 25, 40, 55 (n.) C ₁₈ E _j , j = 2, 10, 20, 50 (n.) C ₁₂ G ₁ (n.), C ₁₂ G ₂ (n.)	Monflier et al. (1995a)
Carbonylierung von Areniodiden	SDS (a.) mit Butanol Brij35 (n.) mit Butanol	Cheprakov (1995)
Heck-Arylierung von Olefinen	SDS (a.) C ₁₆ H ₃₅ NMe ₃ Br (k.)	Beletskaya (1997)
Suzuki-Reaktion	CTAB (k.), C ₁₂ E _j , j = 6, 10, 23 (n.)	Paetzold (2000)
Asymmetrische Hydrierung ungesättigter Aminosäureprecursor	SDS (a.), Brij 35 (n.), DeDAPS (k.), DDAPS (k.)	Robert (2000)
Wacker-Oxidation von Olefinen	C ₉ E ₈ mit 2-Propanol	Cornils (1998)

1) Tenside (a. = anionisch, k. = kationisch, n. = nichtionisch):

C₁₂G₂: Alkylpolyglycosid
C_iE_j: Alkylpolyglycoether
SDS: Natriumdodecylsulfat
DeDAPS: N-Decyl-N,N- dimethyl-3- ammonio-1-popansulfonat
DDAPS: N-Dodecy-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-popansulfonat
Brij 35: C₁₂E₂₃

Wie schon bei der Hydroformylierung (Kap. 1.4.5) erläutert wurde, kann eine mizellare Reaktionsmischung nicht nur durch Zusatz von Tensiden, sondern auch durch Einführung von Liganden mit amphiphilen Eigenschaften erzeugt werden. Im einfachsten Fall wird dabei das monosulfonierte Natriumsalz von Triphenylphosphin (TPPMS) verwendet, welches bekanntlich tensidische Eigenschaften besitzt (Monflier 1995). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Natriumion des wasserlöslichen Liganden TPPTS durch ein Ammonium- oder Phosphoniumion mit mindestens einer längeren Alkylkette zu ersetzen. Schließlich ist es auch möglich, gezielt amphiphile Phosphine durch Einführung entsprechender hydrophober und hydrophiler Gruppen zu synthetisieren. Wie Oehme (1998) zeigte, können auch chirale amphiphile Liganden hergestellt und in der asymmetrischen Hydrierung erfolgreich eingesetzt werden.

Der Zusatz amphiphiler Agentien kann sich nicht nur auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, sondern auch auf die Enantioselektivität positiv auswirken. Im Falle der Hydrierung

ungesättigter Aminosäurederivate in wäßrigem Medium konnten durch Zusatz von Tensiden zum Teil bessere Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität und Enantioelektivität als in organischen Medien erzielt werden (Oehme 1998). Diese Effekte treten nur oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) auf (Oehme 1999). Letztere ist u.a. von der Temperatur und der Natur des Tensids abhängig und läßt sich darüber hinaus über die Zugabe von Salzen beeinflussen. Bei der Untersuchung der palladiumkatalysierten Carbonylierung von Areniodiden ließ sich die für eine effiziente Reaktionsführung benötigte Menge Tensid sogar auf 0,1 % reduzieren (Cheprakov 1995).

Eine auf dem Gebiet der flüssig/flüssig Zweiphasenreaktionen weit verbreitete Methode ist die Phasentransferkatalyse (PTC), die oftmals im Zusammenhang mit der Reaktionsführung in Mikroemulsionen erwähnt wird (Schwuger 1995). Daher ist eine kurze Gegenüberstellung beider Verfahren angebracht. Bei der PTC wird einem System, das aus zwei Phasen besteht und jeweils ein Edukt in einer Phase enthält, ein Phasentransferkatalysator zugesetzt. Typischerweise handelt es sich dabei um Kronenether oder quaternäre Ammoniumionen. Der Katalysator extrahiert die ionischen Reaktionspartner, beispielsweise OH^- oder CN^- , aus der wäßrigen in die organische Phase, wo die Reaktion stattfindet. Durch das Fehlen einer Hydrathülle sind diese Ionen in der organischen Phase sehr reaktiv. Im Gegensatz zur PTC werden in Mikroemulsionen nicht einzelne Ionen, sondern Teile einer Phase mitsamt der darin enthaltenen Reaktanden in der zweiten Phase dispergiert. Die Reaktion findet an der inneren Grenzfläche zwischen Öl und Wasser statt. Da die Reaktionspartner weiterhin von einer Hydrathülle umgeben werden, sind sie weniger reaktiv als im Falle der Phasentransferkatalyse. Dieser Nachteil wird jedoch durch die überaus große Phasengrenzfläche der Mikroemulsion kompensiert, so daß Umsetzungen in beiden Systemen häufig mit vergleichbaren Geschwindigkeiten erfolgen (Schwuger 1995). Der unterschiedliche Reaktionsweg ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Zu den Nachteilen der Phasentransferkatalyse werden die starke Umwelttoxizität und der hohe Preis ihrer Katalysatoren gezählt, während nichtionische Tenside eine gute Umweltverträglichkeit aufweisen, da sie biologisch abbaubar sind.

In den letzten Jahren wurden in der homogenen Zweiphasenkatalyse chemisch-modifizierte Cyclodextrine als Phasentransferkatalysatoren diskutiert, die eine Alternative zu den konventionellen Katalysatoren darstellen (Monflier 1994, 1997). Das Cyclodextrin transportiert dabei das hydrophobe Substrat in die wäßrige Phase, in der die Umsetzung erfolgt. Die bisher erzielten Ergebnisse sind hinsichtlich der Aktivität und Selektivität vielversprechend. Beispielsweise wurde bei der Wacker-Oxidation von 1-Decen zu 2-Decanon beobachtet, daß

aufgrund der Gast-Wirt-Wechselwirkung zwischen Substrat und Cyclodextrin die Bildung von Isomerisierungsprodukten deutlich eingeschränkt ist.

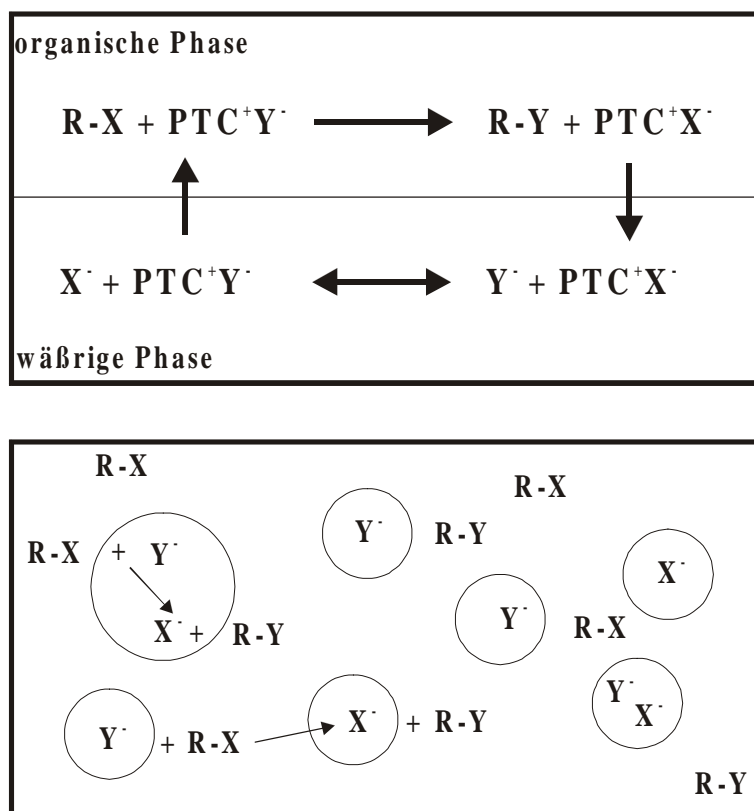


Abb. 2.9: Schema des Reaktionsablaufes einer Zweiphasenreaktion bei der Phasentransferkatalyse (oben) und in Mikroemulsionen (unten) am Beispiel einer nucleophilen Substitution (nach Vöckler 1996)

2.4 Modelle für Reaktionen in Mikroemulsionen

Die Kinetik einer Reaktion in Mikroemulsionen kann prinzipiell analog einer homogenen Reaktion unter Vernachlässigung der segregierten Struktur des Systems beschrieben werden (Brandt 1998, Wagner 1994). Eine solche Auswertungsmethodik eignet sich für eine vergleichende Betrachtung reaktionskinetischer Parameter in unterschiedlichen Reaktionsmedien. Des weiteren kann der Einfluß verschiedener Prozeßbedingungen auf die makroskopisch beobachtete Umsetzungsgeschwindigkeit leicht erfaßt werden. Um ein genaues Bild des Reaktionsgeschehens in mikroheterogenen Systemen zu bekommen, ist es notwendig, lokale Reaktandenkonzentrationen und intrinsische Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln und in ein kinetisches Gesetz einzubinden (Blagoeva 1996).

In der Literatur finden sich für die Beschreibung der Reaktionskinetik in Mikroemulsionen im wesentlichen zwei Modelle. Zum einen gibt es das Grenzflächenmodell, wonach in Mikroemulsionen zwei ausgedehnte Phasenbereiche existieren, nämlich die wäßrigen und die öligen Domänen. Diese sind durch eine zweidimensionale Grenzschicht aus Tensidmolekülen getrennt. Für den Fall, daß die Reaktanden in der jeweils anderen Phase unlöslich sind, findet die Reaktion nur an der Grenzfläche statt. Abbildung 2.10 zeigt schematisch die Konzentrationsprofile, wie sie bei einer kinetisch kontrollierten Grenzflächenreaktion auftreten würden.

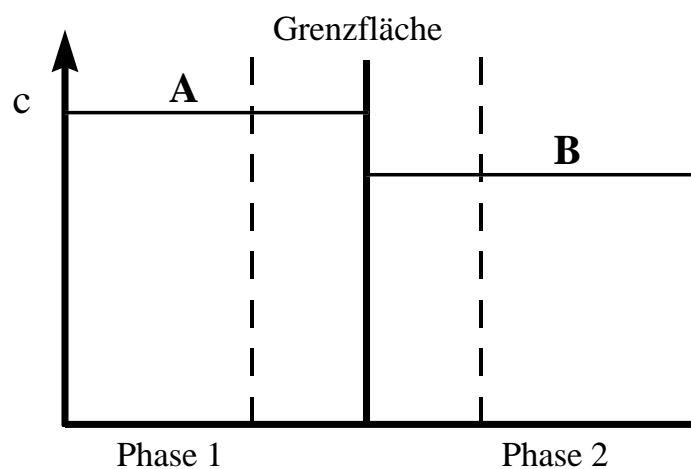


Abb. 2.10: Konzentrationsprofile der Reaktanden bei Unlöslichkeit von A und B in den entgegengesetzten Phasen und schnellem Stofftransport

Die in das Geschwindigkeitsgesetz einfließenden Größen sind die Konzentrationen der Edukte in ihren jeweiligen Stammphasen sowie die Größe der Phasengrenzfläche A (Brandt 1998, Bode 1999, Tjandra 1998). Für eine bimolekulare Reaktion ergibt sich somit

$$\frac{dn(A)}{dt} = A \cdot k_i \cdot c_O(A) \cdot c_W(B) . \quad (2.4)$$

Das zweite Modell betrachtet die zwischen Öl und Wasser vorhandene Tensidschicht nicht als monomolekularen Tensidfilm sondern als ausgedehnte Domäne (García-Río 1996). Mikroemulsionen werden demnach in drei Pseudophasen aufgeteilt - eine wäßrige (W), eine ölige (O) und eine tensidreiche (S), deren Volumina sich additiv verhalten (Stickdorn 1990):

$$V = V_W + V_O + V_S \quad (2.5)$$

Grundsätzlich kann die Reaktion in jeder der drei Pseudophasen (Abb. 2.11) stattfinden.

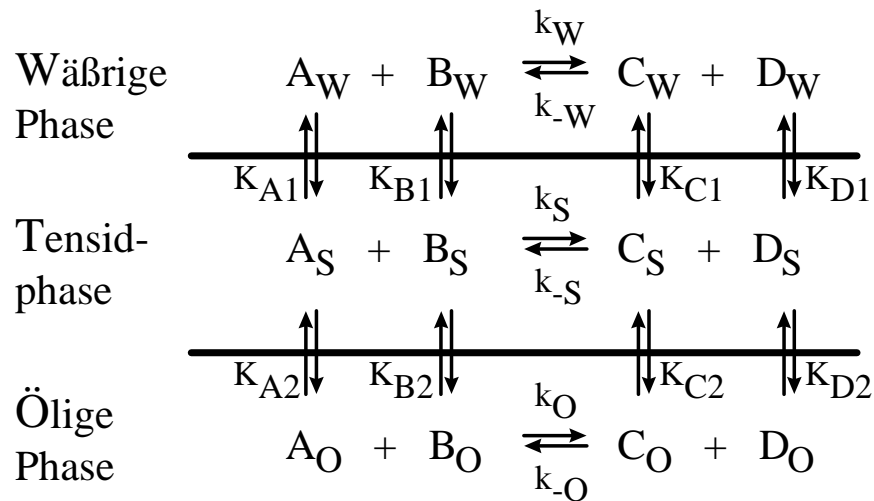


Abb. 2.11: Reaktionsschema nach dem Modell der drei Pseudophasen

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich ebenfalls additiv aus den Geschwindigkeiten in den jeweiligen Domänen zusammen:

$$\frac{dn(D)}{dt} = \frac{dn(C)}{dt} = V_W \frac{d[C(A)_W]}{dt} + V_S \frac{d[C(A)_S]}{dt} + V_O \frac{d[C(A)_O]}{dt} \quad (2.6)$$

Der Stoffaustausch zwischen den Phasen erfolgt meist schnell im Vergleich zur Reaktion (Hanke 1987, Leisner 1996). Die Konzentrationen in den jeweiligen Phasen können dann über Verteilungskoeffizienten ausgedrückt werden. Verwendet man einen wasserlöslichen Katalysator und ein langkettiges Olefin als Substrat, so kann aufgrund der geringen Löslichkeit in der Phase mit der jeweils entgegengesetzten Polarität angenommen werden, daß die Reaktion nur in der Tensidphase stattfindet. Dem entsprechend vereinfacht sich das in Abbildung 2.11 gezeigte Reaktionsschema.

3 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Alkylpolyoxethylaten sowie zur Kinetik der Hydroformylierung in entsprechenden Systemen durchgeführt. Ferner wurde die Löslichkeit von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bzw. der Reaktanden und Produkte in den verschiedenen Phasen gemessen. Im folgenden werden die dabei verwendeten Geräte und Materialien sowie die angewendeten Versuchsmethoden beschrieben.

3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Für die verschiedenen Experimente wurden folgende Geräte verwendet:

- Rührautoklav (300 ml) der Firma Parr Instrument (Deutschland) GmbH. Der Reaktor war mit folgendem Zubehör ausgestattet:
 - Controller mit digitalem Tachometer und Druckanzeige, Parr Instrument, Typ 4842
 - Doppelmantel
 - Gaseintragsrührer
 - Manometer, Ashcroft
 - Druckmeßumformer, Baumer Electric, Typ A410
 - Überdruckventil, NUPRO[®] Serie R3A
 - Berstscheibe
- Reaktorperipherie:
 - Druckfestes Gasreservoir ($2,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), Parker Instrumentation
 - Nachdruckregler Bronkhorst Hi-Tec, Modell P-612C-FA-11-V 100A
 - Auswertegerät mit Analogausgang (0-5 V), Bronkhorst Hi-Tec Modell E-5752-AA
 - Druckmeßumformer, Ashcroft, Typ 805666
 - Auswertegerät mit Analogausgang (0-5 V), Karl-Tesar-Elektronik Modell DD480A
 - Temperaturregler, Jumo Dicon 1000
 - Kälteumwälzthermostat, Julabo F32 MH mit Temperaturfühler Pt100
 - Analog/Digital-Umformer, Keithley DAS 1701 ST-DA
 - Softwareprogramm zur Datenaufnahme auf LabVIEW[®] 4.0 - Basis
- Die Bestimmung des Phasenverhaltens der Mikroemulsionen unter Druck erfolgte in einem 600 ml Druckbehälter mit Fenstern aus Quarzglas (Parr Instrument).

- Gaswarnanlage für Kohlenmonoxid, Bieler + Lang
 - Meßfühler GS 6001-CO
 - Auswertegerät LS 6001
- Flaschendruckminderer für Prüfgas (Nachdruck: 200 bar), Linde FMD 500-16
- Flaschendruckminderer für Kohlenmonoxid (Nachdruck: 200 bar), Linde FMD 500-16
- Ölpumpe, Leybold-Heraeus
- Einhängethermostat, Julabo MD
- Satorius Waagen, Typ BP 110 S, Typ BP 310 S
- Gaschromatographie-System der Firma Shimadzu mit folgenden Komponenten
 - Gaschromatograph GC 14-B
 - Split/Splitless-Injektor SPL-14
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Autoinjektor AOC-17
 - Kommunikationsmodul CBM-101
 - Chromatographie-Software Class-CR 10
 - Kapillarsäule: Länge 50 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Schichtdicke 0,5 µm, stationäre Phase: Crossbond-95 %-dimethyl-5 %-diphenylpolysiloxan
 - Desaktivierte Vorsäule, Länge 5 m, Innendurchmesser 0,32 mm

Am Gaschromatographen wurden folgende Parameter eingestellt:

a) Temperaturen

- Injektor 250 °C, Detektor 250 °C
- Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet:

Starttemperatur	50 °C
isotherme Phase (1)	6 min
Temperaturanstieg (1)	18 °C/min
Endtemperatur (1)	140 °C
Temperaturanstieg (2)	20 °C/min
Endtemperatur (2)	250 °C
isotherme Phase (2)	10 min

b) Drücke

- Stickstoff 100 kPa, Wasserstoff 60 kPa, Druckluft 50 kPa

Als Gase wurden verwendet:

- Stickstoff 5.0
 - Wasserstoff 3.0 (Linde)
 - Druckluft
- Perkin Elmer 3110 Atomabsorptionsspektrometer mit Hohlkathodenlampe (343,5 nm) zur Bestimmung der Rhodiumkonzentrationen
 - Die Aufnahmen der NMR Spektren erfolgten auf einem Gerät der Firma Bruker (AC200, ³¹P-Betriebsfrequenz 81,01 MHz)
 - Metrohm 632 pH-Meter

In den Experimenten und Untersuchungen kamen folgende Chemikalien zum Einsatz:

- 1-Octen 99+ %, Acros
- 2-Octen (cis + trans) > 98 %, Aldrich
- 3-Octen > 98%, Fluka
- TPPTS 96 %, Aldrich
- Rh(III)acetat „braun“, 36 % Rh, Degussa Metals Catalysts Cerdec (**dmc²**)
- Rh(III)acetat, 38,31 % Rh, Heraeus
- 1-Dodecen 95 %, Fluka
- 1-Decen 97 %, Fluka
- 2,4,4,-Trimethyl-1-penten > 98 %, Fluka
- Cycloocten 95 %, Acros
- Tetradecan olefinfrei > 99 %, Fluka
- 1-Nonanal zu Synthese > 98 %, Merck
- 1-Heptanal 95 %, Aldrich
- 1-Tridecanal 90 %, Aldrich
- 1-Undecanal 97 %, Lancaster
- Aceton p.a., Acros
- Karl-Fischer Reagenz S, Merck
- Karl-Fischer Reagenz TU, Merck
- Karl-Fischer-Standard-Natriumtartrat Dihydrat > 99,5 %, Merck

- Natriumhydroxid Microprills > 98,5 %, Riedel-deHaën
- Pufferlösung pH 4, Merck
- Pufferlösung pH 7, Merck
- Synthesegas 50 Vol-% CO, Rest H₂, Westfalen
- Synthesegas 51,5 Vol.-% CO, Rest H₂, Messer Griesheim

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Das verwendete Wasser wurde deionisiert und destilliert.

Als Tenside kamen verschiedene kommerzielle Alkylpolyoxethylate zum Einsatz. Reaktionen wurden vorzugsweise mit Tensiden der Marke „Lutensol[®] ON“ durchgeführt, welche die Firma BASF AG zur Verfügung stellte. Die Produkte bestehen aufgrund ihrer technischen Herstellung aus komplexen Isomeren- und Homologengemischen und können daher in ihren Eigenschaften von Charge zu Charge leicht schwanken. Neben der Aktivsubstanz können insbesondere die Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad bis zu 7,8 % Restalkohol enthalten. Die wichtigsten technischen Daten sind in der Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1: Eigenschaften der hauptsächlich verwendeten technischen Alkylpolyoxethylate¹⁾

Tensidname	Alkylketten- länge ²⁾	Ethoxylierungs- grad ³⁾	cmc ⁴⁾ [kg/m ³]	Trübungspunkt ⁵⁾ [°C]	Restalkohol [%]
Lutensol [®] ON 30	C ₁₀	3	n.b.	n.b.	10
Lutensol [®] ON 50	C ₁₀	5	0,32	32	6
Lutensol [®] ON 70	C ₁₀	7	0,60	63	4
Lutensol [®] ON 80	C ₁₀	8	95	79	2
Lutensol [®] ON 110	C ₁₀	11	65	> 100	1

1) Herstellerangaben

2) Methyl- und Ethylverzweigte Alkylkette

3) Mittelwert

4) bei 25 °C in Wasser

5) bei 10 g/L in Wasser

Die Berechnung der für die Bestimmung der Größenordnung der Phasengrenzfläche verwendeten Kopfflächen der Tenside erfolgte mittels der Software Spartan, Version 5.1.3. Mit Ausnahme von Lutensol ON 110, dessen Kopffläche mit der Kraftfeldmethode berechnet wurde, kam die

semiempirische PM3-Methode zur Ermittlung der Kopfflächen der Lutensol-Tenside zur Anwendung.

Neben den Lutensol[®] ON Marken wurden zur Herstellung einiger Mikroemulsionen und als Lösungsvermittler bei einigen Reaktionen auch Tenside der Firmen Henkel KGaA verwendet (Dehydol[®] Produktlinie), deren Eigenschaften in Tabelle 3.2 wiedergegeben sind.

Tab. 3.2: Eigenschaften weiterer verwendeter Tenside¹⁾

Tensidname	Alkylkettenlänge	Ethoxylierungsgrad ²⁾
Dehydol [®] LS 4	C ₁₂ -C ₁₄	4
Dehydol [®] LT 5	C ₁₂ -C ₁₈	5
Dehydol [®] LT 7	C ₁₂ -C ₁₈	7

1) Herstellerangaben

2) Mittelwert

3.2 Bestimmung des Phasenverhaltens

3.2.1 Aufbau der Meßapparatur

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens diente die in Abb. 3.1 dargestellte Apparatur. Sie besteht aus einem gläsernen Temperierbecken mit einem Fassungsvermögen von ca. 25 l. Auf dem Becken befindet sich eine Metallbrücke mit 13 Bohrungen, in die Reagenzgläser eingehängt werden. Der Einhängethermostat ist mit einer Umwälzpumpe und einer Kühlschlange ausgestattet. Die Temperaturschwankungen lagen unter $\pm 0,1$ K. Eine Lampe, die sich hinter dem Temperierbecken befindet, erleichtert die Beobachtung der Phasenauftrennung.

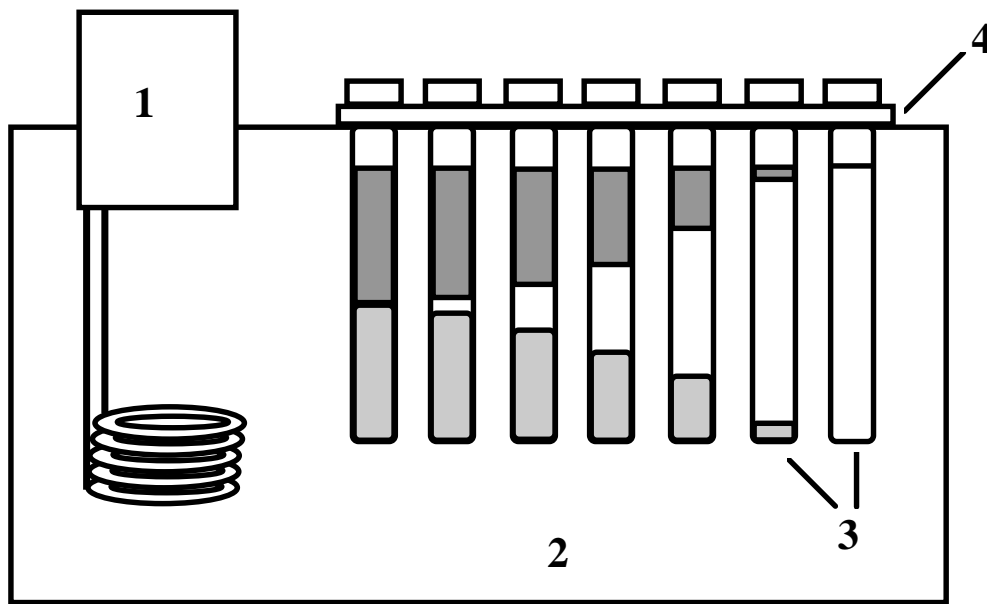


Abb. 3.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Phasenverhaltens

- 1: Einhängethermostat; 2: Thermostatisierbecken mit deionisiertem Wasser;
3: Gewindereagenzgläser mit Schraubdeckeln; 4: Metallbrücke mit Bohrungen

3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Komponenten Öl, Tensid und Wasser bzw. Katalysatorlösung werden in die einzelnen Reagenzgläser eingewogen. Insgesamt beträgt die Masse an Öl und Wasser bzw. Katalysatorlösung 4 g. Zu diesem Gemisch werden je nach Tensidgehalt γ (4 % - 28 %) die entsprechenden Massen an Tensid hinzugegeben. Nach der Zugabe des Tensids werden die Proben kräftig geschüttelt und in das Temperierbecken eingehängt. Begonnen mit den Messungen wird bei 25°C. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden die Proben erneut geschüttelt. Zur Registrierung des Phasenzustands wird nach dem Schütteln der Proben maximal 15 Minuten gewartet. Danach wird die Temperatur im Zweiphasengebiet um 5° C erhöht. Liegt eine Probe als ein- oder dreiphasige Mikroemulsion vor, oder befindet sie sich im Übergang, so wird die Temperatur nur um 2° C erhöht, um die Temperatur des Phasenübergangs genauer ermitteln zu können.

3.3 Phasenverhalten unter Druck

Das Phasenverhalten unter Druck wird in einem 600 ml Stahlautoklaven beobachtet. Hierzu sind am Reaktor gegenüberliegend zwei Fenster angebracht. In den Reaktor werden drei Reagenzgläser mit Schraubverschluß eingeführt, in denen sich die zu untersuchenden Mischungen

befinden. Durch ein Septum im Deckel taucht ein Rohr in die Flüssigkeit ein. Durch dieses wird das Synthesegas in die Mischung geleitet, wodurch die Vermischung im Reagenzglas sichergestellt wird. Im Deckel des Reagenzglases befindet sich ein weiteres Rohr, das die Gasphase des einen, mit der Flüssigphase des nächsten Reagenzglases verbindet und damit für einen Druckausgleich sorgt.

Die Temperierung erfolgt wie im Falle der Bestimmung des Phasenverhaltens bei Normaldruck durch ein Tauchbecken mit Thermostat. Um einen besseren Wärmeübergang zu gewährleisten, ist der Reaktor mit deionisiertem Wasser gefüllt, in das die Reagenzgläser eintauchen.

Das Phasenverhalten wird durch die am Reaktor angebrachten Fenster beobachtet. Die gewünschte Temperatur wird am Thermostat eingestellt und sobald diese konstant ist, wird der Druck zwischen 1 und 40 bar variiert.

3.4 Reaktionen in Mikroemulsionen

3.4.1 Aufbau der Versuchsanordnung

Alle Reaktionen wurden in einem 300 ml Rührautoklaven durchgeführt. Der Reaktor ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Für eine gute Durchmischung des Reaktorinhaltes sorgte ein Gaseintragsrührer. Der Autoklav wurde über einen Doppelmantel beheizt und die Temperatur mit einem Thermostaten mit Thermofühler und externer Regelung konstant gehalten. In Tabelle 3.3 sind die Abmessungen des Reaktors aufgelistet.

Tab. 3.3: Abmessungen des Reaktors

Innendurchmesser	6,3 cm
Höhe	10,1 cm
Rührerdurchmesser	3,15 cm
Breite Rührerblatt	1,45 cm
Abstand Rührer-Boden	1,6 cm

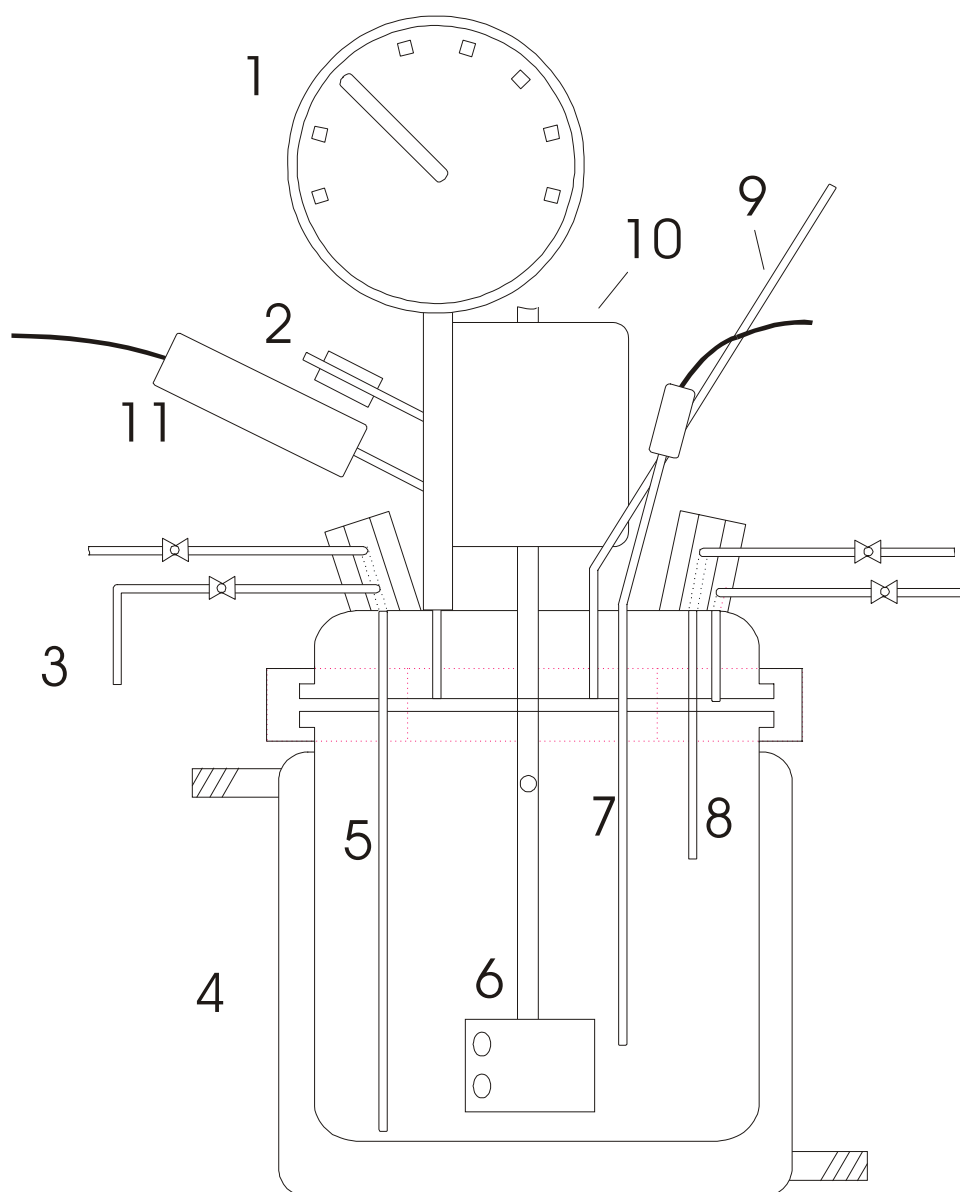


Abb. 3.2: Druckreaktor für die Hydroformylierung

1: Manometer; 2: Überdruckventil, 3: Probenahmeventil, 4: Doppelmantel, 5: Tauchrohr, 6: Gaseintragsrührer, 7: Pt100-Widerstandsthermometer, 8: Auslaßventil, 9: Berstscheibe, 10: Magnetgekoppelter Rührer, 11: Druckmeßumformer

Das Schema der kompletten Hydroformylierungsanlage, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Reaktor und Gasreservoir sind über einen Nachdruckregler verbunden, der den eingestellten Synthesegasdruck während der Reaktion konstant hält. Die Leitungen, die von den Gasflaschen zum Reaktor führen, sind durch Rückschlagventile gesichert. Die Temperatur des Gasreservoirs wurde auf $306 \pm 0,1$ K geregelt.

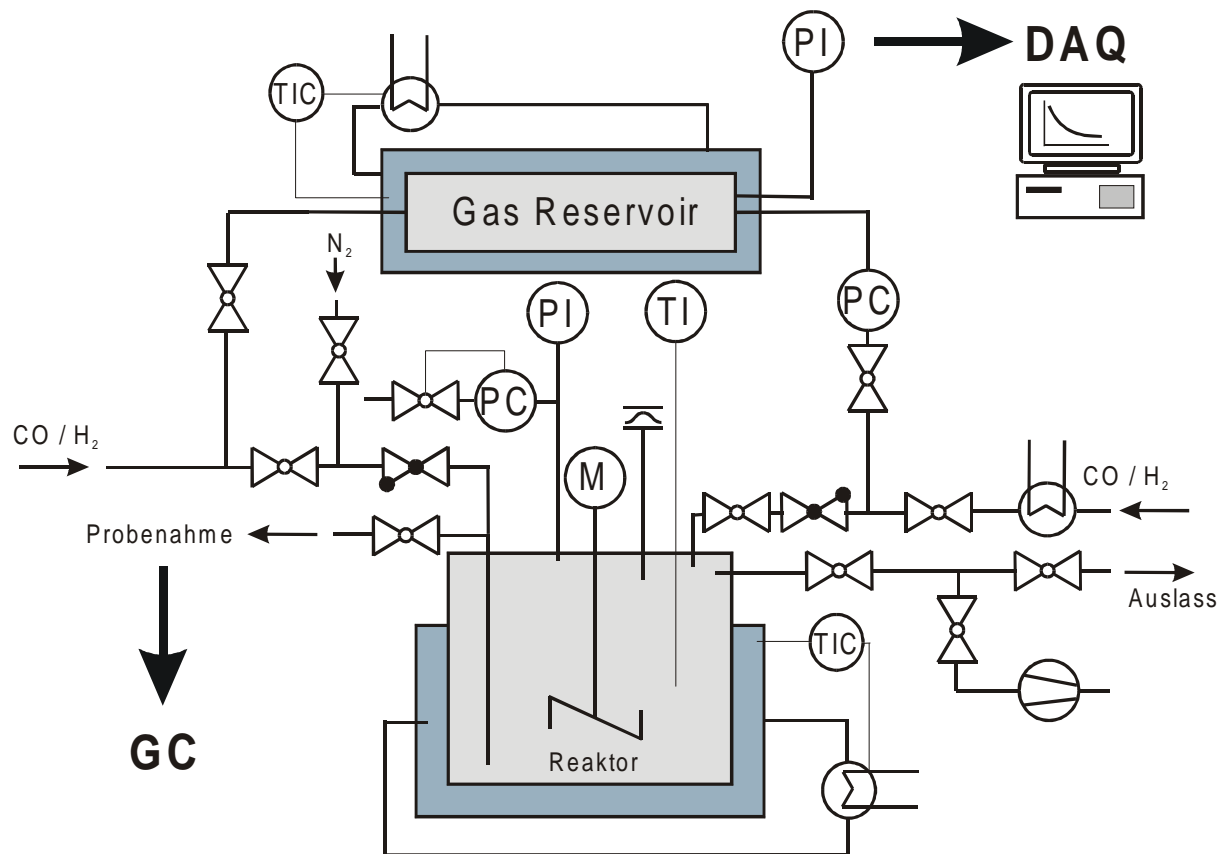


Abb. 3.3: Fließschema der Hydroformylierungsanlage

3.4.2 Herstellung des Katalysators (Präformierung)

Die entsprechenden Mengen Rhodium(III)acetat, TPPTS und Natriumhydroxid werden abgewogen und in sauerstofffreiem Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter Stickstoffatmosphäre in den Autoklaven gegeben. Zur Entfernung des Sauerstoffs wird der Reaktor zweimal mit Stickstoff, anschließend dreimal mit Synthesegas gespült. Unter Rühren (1000 U/min) wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt und der Betriebsdruck (30 bar) eingestellt. Nach 3 h wird der Reaktor auf 60°C abgekühlt, entspannt und über das Tauchrohr entleert. Die Katalysatorlösung wird in einem Schlenk-Kolben unter Synthesegas aufbewahrt. Bei der Katalysatorentnahme wird unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Das NaOH wird zugegeben, um zu gewährleisten, daß der pH-Wert der Katalysatorlösung im neutralen Bereich bleibt (Kulpe 1989). Dazu wird ein Rh:NaOH-Stoffmengenverhältnis von 0,44:1 eingesetzt. Allerdings wurde im Laufe der Arbeit festgestellt, daß die Katalysatorlösung ohne NaOH aktiver ist, so daß bei den Versuchen auf die Zugabe von Natriumhydroxid verzichtet wurde. Die Masse des benötigten Rhodiumacetats berechnet sich über den

gewünschten Massenanteil von Rhodium in der Katalysatorlösung und wird in Gew.-ppm angegeben. Die benötigte Menge TPPTS berechnet sich wiederum aus der Stoffmenge des eingesetzten Rhodiums. Typischerweise wurden Katalysatorlösungen mit einem Rhodium/Wasser-Verhältnis von 500 ppm hergestellt, die je nach Bedarf verdünnt wurden. Zur Überprüfung der Rhodiumkonzentration wurden die Katalysatorlösungen mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Ebenfalls wurden ^{31}P -NMR Spektren aufgenommen, durch die der Katalysatorkomplex identifiziert werden konnte (Kulpe 1989). Die präformierte Lösung ergab folgendes Spektrum:

^{31}P -NMR (H_3PO_4):

$\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{TPPTS})_3$: $\delta = 43,95 \text{ ppm (d)}$, $^1\text{J}(\text{Rh,P}) = 156 \text{ Hz}$

TPPOTS: $\delta = 34,93 \text{ ppm (s)}$

TPPTS: $\delta = -4,94 \text{ ppm (verbreitertes s)}$

3.4.3 Hydroformylierung

Die benötigten Mengen an Tensid, Katalysatorlösung und Olefin werden abgewogen und unter Stickstoffatmosphäre in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsvolumen betrug zwischen 100 und 150 mL. Der Autoklav wird zunächst zweimal mit Stickstoff, anschließend dreimal mit Synthesegas gespült und der Reaktorinhalt unter starkem Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktion wird durch Einleiten des Synthesegases gestartet. Zeitgleich beginnt die Datenaufnahme (Druck im Reservoir, Reaktionszeit, Reaktordruck, Rührerdrehzahl) über ein mit LabView[®] 4.0 erstelltes Softwareprogramm. Die durch Reaktion im Reaktor verbrauchte Gasmenge wird über einen Hinterdruckregler ausgeglichen und die Druckabnahme im Gasreservoir mit der Zeit verfolgt. Alternativ können zur Ermittlung des Reaktionsverlaufs in angemessenen Zeitabständen Proben aus dem Reaktor entnommen werden. Zur Entnahme der Probe wird die Synthesegasleitung geschlossen, das Ventil zum Tauchrohr geöffnet, etwas Probe verworfen und anschließend die benötigte Probenmenge in ein Schnappdeckelgläschen abgefüllt. Hiernach wird die Synthesegasleitung geöffnet, wodurch sich der Reaktionsdruck wieder einstellt und die im Tauchrohr verbliebene Reaktionslösung in den Reaktor zurückgespült wird. Die Druckregelung erfolgt in diesem Fall direkt über den Druckminderer an der Synthesegasflasche.

Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit wird das Datenaufnahmeprogramm beendet, der Reaktor auf ca. 2 bar entspannt und die Reaktionslösung bei 80-90°C über das Tauchrohr in ein 100 ml Probeglas mit Bördelkappe abgefüllt. Alternativ wird zur Beobachtung der

Phasentrennung der Reaktorinhalt, nach vollständiger Entspannung des Reaktors, in einen temperierbaren Scheidetrichter gegeben. Die Güte der Phasentrennung kann in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden Proben der organischen und wäßrigen Phase für die Untersuchung mittels Gaschromatographie und AAS vorbereitet.

3.5 Auswertung

Der Verlauf der Reaktion kann sowohl über die Druckabnahme im Gasreservoir als auch über die Analyse der GC-Proben ermittelt werden. Grundsätzlich erfolgte bei allen Versuchen nach Abbruch der Reaktion eine Untersuchung der Zusammensetzung des Gemisches mittels GC. Im folgenden werden beide Methoden näher beschrieben.

3.5.1 Analyse mit dem Gaschromatographen

Die quantitative GC-Analyse erfolgte nach der Methode des inneren Standards (Gottwald 1995; Schomburg 1990). In Vorversuchen wurde n-Tetradecan als geeignete Standardsubstanz ermittelt. Die Kalibrierlösung setzt sich aus den zu analysierenden Komponenten des Gemisches und der Standardsubstanz zusammen und wird durch genaues Einwiegen der reinen (> 98 %) Stoffe hergestellt. Als Lösemittel diente Aceton; das Verdünnungsverhältnis betrug ca. 50:1. Vor jedem Experiment wurde diese Kalibrierlösung dreimal chromatographiert, um aus den Peakflächen A die Methodenfaktoren MF der Komponenten nach Gleichung 3.1 zu ermitteln.

$$MF(X) = \frac{A(St) \cdot m(X)}{A(X) \cdot m(St)} \quad (3.1)$$

Zur Analyse einer Reaktionsprobe wurde diese zusammen mit dem Standard in einen Meßkolben eingewogen und anschließend mit dem Lösemittel verdünnt. Aus den Peakflächen im Chromatogramm dieser Meßlösung erhält man nach Gleichung 3.2 den Massenanteil der Komponente X in der Probe:

$$w(X) = \frac{MF(X) \cdot A(X) \cdot m(St) \cdot 100\%}{m(Probe) \cdot A(St)} \quad (3.2)$$

Bei der Hydroformylierung handelt es sich in Bezug auf die flüssige Phase nicht um eine massenkonstante Reaktion. Da die GC-Analyse nur relative Massenanteile angibt und der Bezug

nicht auf die Anfangszusammensetzung des Reaktionsgemisches gesetzt werden darf, muß die umsatzabhängige Gesamtmasse zum Zeitpunkt der Probennahme berechnet werden. Diese Berechnung sei anhand der Hydroformylierung von 1-Octen erläutert. Zu jedem Zeitpunkt der Reaktion läßt sich der Massenanteil w der Aldehyde durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$w(\text{Aldehyde}) = \frac{m(\text{Aldehyd})}{m(t)} \quad (3.3)$$

Da bei der Hydroformylierung von 1-Octen weder Alkohole noch Hydrierungsprodukte gebildet werden, läßt sich die Massenzunahme des Reaktionsgemisches auf 30,03 g pro Mol Formelumsatz festlegen:

$$\frac{m(t) - m(t_0)}{n(\text{Aldehyde})} = 30,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (3.4)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung

$$n(\text{Aldehyde}) = \frac{m(\text{Aldehyd})}{M(\text{Aldehyd})} \quad (3.5)$$

sowie den Gleichungen 3.3 und 3.4, ergibt sich die Gesamtmasse zum Zeitpunkt t zu

$$m(t) = \frac{m(t_0)}{1 - \frac{30,03}{M(\text{Aldehyd})} \cdot w(\text{Aldehyd})} \quad (3.6)$$

Mit dieser Gesamtmasse können nun die Massen bzw. die Stoffmengen der einzelnen Komponenten $m(X)$ berechnet werden. Die nach dieser Methode ermittelten Ausbeuten stimmen sehr gut mit den Werten, die nach der Druckabnahmemethode (s. Kapitel 3.5.2) erhalten wurde, überein. Die maximalen Abweichungen betrugen 3 %.

3.5.2 Auswertung über die Druckabnahme im Gasreservoir

Der Reaktor wurde über einen Nachdruckregler mit einem Gasreservoir verbunden. Die Druckdifferenz betrug ca. 10 bar. Das durch die Hydroformylierung verbrauchte Synthesegas im

Reaktor wurde aus dem Vorratsgefäß nachgeliefert. Über die Druckabnahme im Reservoir kann, unter Annahme idealen Gasverhaltens, die Stoffmenge an Aldehyd ermittelt werden:

$$n(\text{Aldehyde}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta p \cdot V_{\text{Reservoir}}}{R \cdot T} \quad (3.7)$$

Trägt man nun die Stoffmenge an Aldehyd gegen die Zeit auf, so ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion aus der Anfangssteigung der Kurve. Geschwindigkeiten wurden nur bis zu einer Aldehydausbeute von 5 % berücksichtigt. Zur Auswertung wurde ein in LabView[®] 4.0 geschriebenes Softwareprogramm herangezogen. Um Aufschluß über die Gültigkeit der idealen Gasgleichung zu erhalten, wurde die Ausbeute für einen Versuch mit einigen realen Gasgleichungen (van der Waals, Peng-Robinson, Redlich-Kwong) berechnet. Die Abweichung dieser Werte von denen, die mit Gleichung 3.7 berechnet wurden, betragen maximal 5 %. Aufgrund dieser geringen Abweichung und der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der GC-Analyse wurde weiterhin das ideale Gasgesetz verwendet.

3.6 Löslichkeitsbestimmungen

Um Aufschluß über die Verteilung der Reaktanden und Komponenten auf die verschiedenen Bereiche der Mikroemulsion zu erhalten, wurden Experimente zur Bestimmung der Löslichkeiten einzelner Edukte in den jeweiligen Phasen durchgeführt. Die Methoden zur Messung der Löslichkeiten der Gase als auch die der Flüssigkeiten in der jeweils entgegengesetzten Phase werden im Folgenden näher beschrieben.

3.6.1 Löslichkeit der Gase

Die Löslichkeiten der Gase in den Flüssigkeiten wurden in dem in Abbildung 3.2 dargestellten Druckreaktor gemessen. Das Innenvolumen des Reaktors beträgt 326,83 ml. Eine genau abgemessene Flüssigkeitsmenge (typischerweise 190 ml) wird in den Reaktor gegeben und je nach Temperatur und Dampfdruck der Flüssigkeit bei 60 bis 100 mbar entgast. Unter starkem Rühren wird die Lösung auf die gewünschte Temperatur gebracht und der Dampfdruck der Flüssigkeit abgelesen. Der Rührer wird abgeschaltet und nach kurzer Zeit der Druck im Reaktor mit dem entsprechenden Gas sprunghaft aufgebaut. Gleichzeitig wird mit der Datenaufnahme über das LabView[®]-Programm begonnen. Am Monitor kann die lineare Druckabnahme im

Reaktor als Folge der Diffusion des Gases in die Flüssigkeit beobachtet werden. Nach ca. zwei Minuten wird der Rührer auf seine ursprüngliche Geschwindigkeit gebracht und Druckkonstanz im Reaktor abgewartet. Die Datenaufnahme wird beendet und die Gaskonzentration in der Flüssigkeit $c(X)$ mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet (s. auch Abbildung 5.1):

$$c(X) = \frac{\Delta p \cdot V_G}{T \cdot R \cdot V_{Fl}} = \frac{p_E}{K_H} \quad (3.8)$$

Der Anfangsdruck errechnet sich durch Extrapolation aus der Anfangsgeraden. Die Henry-Konstante wurde aus mehreren Messungen bei verschiedenen Drücken berechnet. Zur Überprüfung der Methode wurde die Löslichkeit von Kohlenmonoxid in 1-Octen bei 50 °C bestimmt und die Henry-Konstante mit der von Purwanto et al. (Purwanto 1996) verglichen. Mit einer Abweichung von +1,6 % zeigten die Werte eine gute Übereinstimmung.

3.6.2 Löslichkeit der organischen Edukte in der wäßrigen Phase

Um die Löslichkeiten der Olefine und Aldehyde in der wäßrigen Katalysatorphase zu bestimmen, wurden entsprechende Mikroemulsionen hergestellt und in verschraubbaren Reagenzgläsern auf die gewählte Temperatur gebracht. Anschließend wurden kleine Proben der wäßrigen Phasen entnommen und unter Zusatz einer geringen Menge inneren Standards mit Aceton verdünnt. Die Auswertung der mit diesen Lösungen erhaltenen Gaschromatogramme erfolgte mit den Gleichungen 3.1 und 3.2 (s. Kap. 3.5.1).

3.6.3 Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Phase

Proben der organischen Phase der wie in Kap. 3.6.2 beschrieben hergestellten Mikroemulsionen wurden bei der gewählten Temperatur entnommen und gaschromatographisch auf den Massenanteil an Olefin bzw. Aldehyd und per Karl-Fischer-Titration auf ihren Wassergehalt untersucht. Der Tensidanteil in der organischen Phase kann unter der Annahme, daß es sich um ein pseudo-ternäres System handelt, aus den beiden anderen Massenanteilen berechnet werden:

$$w(Tensid) = 1 - \sum^X w(X) \quad (3.9)$$

Hierbei kann der Massenanteil, den das Rhodium und das TPPTS einnimmt, vernachlässigt werden.

3.6.4 Bestimmung des Rhodiumgehaltes in der organischen Phase

Eine abgewogene Menge der organischen Probe wurde mit 65 %iger Salpetersäure und 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt und bei 70 °C bis fast zur Trockene eingengt. Die Prozedur wurde einmal wiederholt. Die Aufschlußlösung wurde mit bidestilliertem Wasser aufgenommen und per Atomabsorptionsspektroskopie auf Rhodium untersucht.

4 Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit Alkylpolyoxethylaten

Zur Durchführung der Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit anschließender Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators ist es notwendig, das genaue Phasenverhalten der Reaktionsmischung zu kennen. Zum einen ist berichtet worden, daß der Phasenzustand einen spezifischen Effekt auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Mikroemulsionen haben kann. So wurde von einigen Autoren vorgeschlagen, bimolekulare Substitutionsreaktionen im ein- oder dreiphasigen Gebiet durchzuführen, da dort die Reaktionsgeschwindigkeiten höher seien als in einer $\underline{2}$ - oder $\bar{2}$ -Mikroemulsion (Schomäcker 1990, Wagner 1994). Zum anderen spielt der Phasenzustand bei der Aufarbeitung nach der Reaktion, d.h. der Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators eine große Rolle. Da Mikroemulsionen mit Alkylpolyoxethylaten als Tensidkomponente ein stark temperaturabhängiges Phasenverhalten zeigen, ist eine Zugabe von Cotensiden zur Aufspaltung des Reaktionsgemisches und anschließenden Abführung der Produktphase vermeidbar. Dieses Kapitel konzentriert sich daher auf das temperaturabhängige Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit verschiedenen Tensiden. Im Folgenden werden die Einflüsse der für die Durchführung der Reaktion relevanten Parameter auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion untersucht.

4.1 Einfluß der Tensidkomponente

Einen besonders starken Einfluß auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen übt die Natur des Tensides aus. Dies geht aus Abbildung 4.1 hervor, in der das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit 1-Octen als Ölkomponente und verschiedenen kommerziell erhältlichen Alkylpolyoxethylaten aus der Lutensol ON Reihe dargestellt ist. Die Tenside unterscheiden sich im wesentlichen in ihrem Ethoxylierungsgrad und im Gehalt an Restalkohol, während die Alkylkettenverteilung bei allen Tensiden nahezu identisch sein sollte (s. auch Tabelle 3.1). Die Lage des Phasenfeldes wird über die Hydrophobie des jeweiligen Tensides bestimmt. Je hydrophiler das Tensid, desto größer ist der zum Erreichen des Dreiphasengebietes benötigte Massenanteil an Amphiphil. Gleichzeitig erhöht sich auch der Tensidmassenanteil $\tilde{\gamma}$, ab dem die Bildung der einphasigen Mikroemulsion beobachtet werden kann. Somit ist das Tensid Lutensol ON 30 am effizientesten. Möchte man die Reaktion im Phasentyp 1 durchführen, so ist es jedoch wegen des schmalen einphasigen Bereichs, der sich außerdem bei einer recht niedrigen Temperatur bildet, ungeeignet. Die Neigung der Phasendiagramme deutet an, daß es sich bei den

verwendeten Tensiden nicht um Reinstoffe, sondern um Wirkstoffmischungen handelt. Verantwortlich sind die unterschiedlichen Löslichkeiten der einzelnen Tensidkomponenten in den jeweiligen Phasen. Am deutlichsten ausgeprägt ist dieses Verhalten beim Lutensol ON 30.

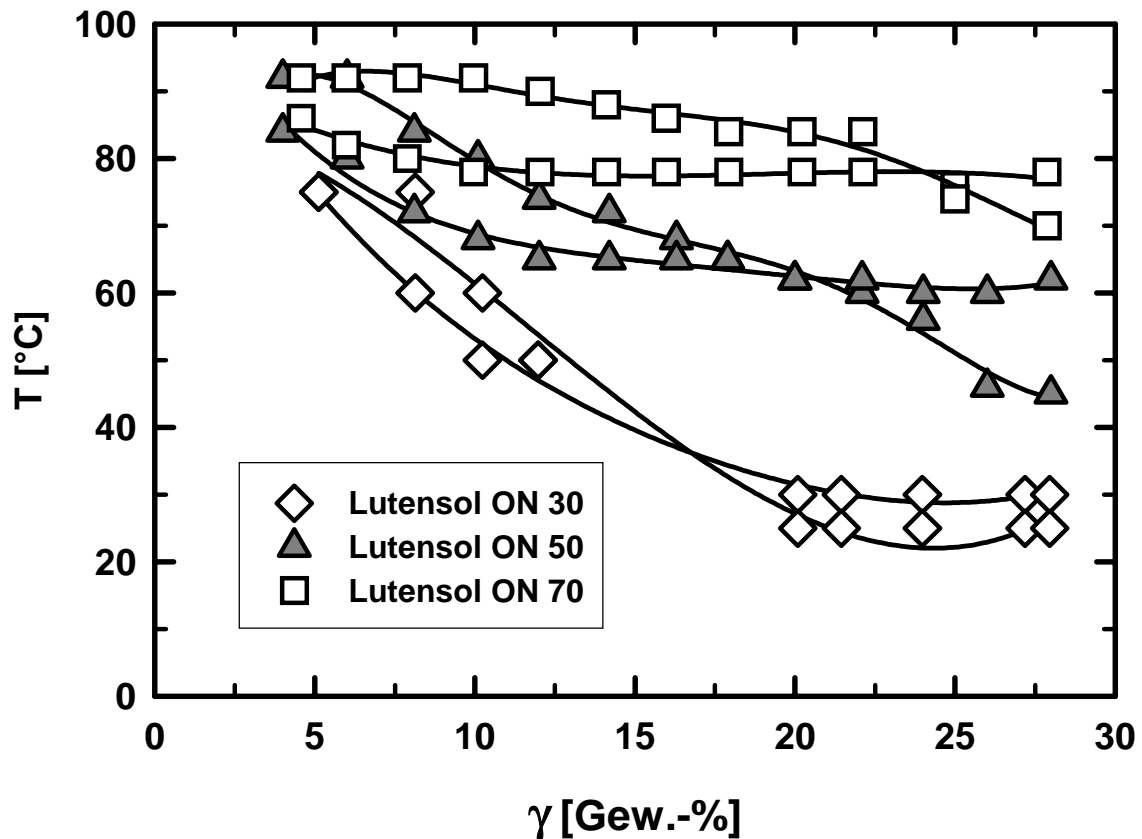


Abb.: 4.1: Phasenverhalten der Systeme Octen/Wasser/Lutensol ON ($\alpha = 60 \%$)

Die höheren Homologen Lutensol ON 80 und ON 110 bilden im gesamten Meßfenster nur zweiphasige Mischungen, in denen das Tensid in der wäßrigen Phase vorliegt. Die Inversionstemperatur der Mikroemulsionen mit diesen Tensiden liegt also über 100°C . Die Phasendiagramme mit Tensiden der Dehydol Produktserie zeigen einen völlig analogen Trend. Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis der Untersuchung mit 1-Decen bei einem Ölmassenanteil von $\alpha = 80 \text{ Gew.-%}$. Die Hydrophilie der Tenside nimmt in der Reihe Dehydol LS 4 < Dehydol LT 5 < Dehydol LT 7 zu. Somit liegt auch der Phasenfisch des Systems mit Dehydol LT 7 am höchsten.

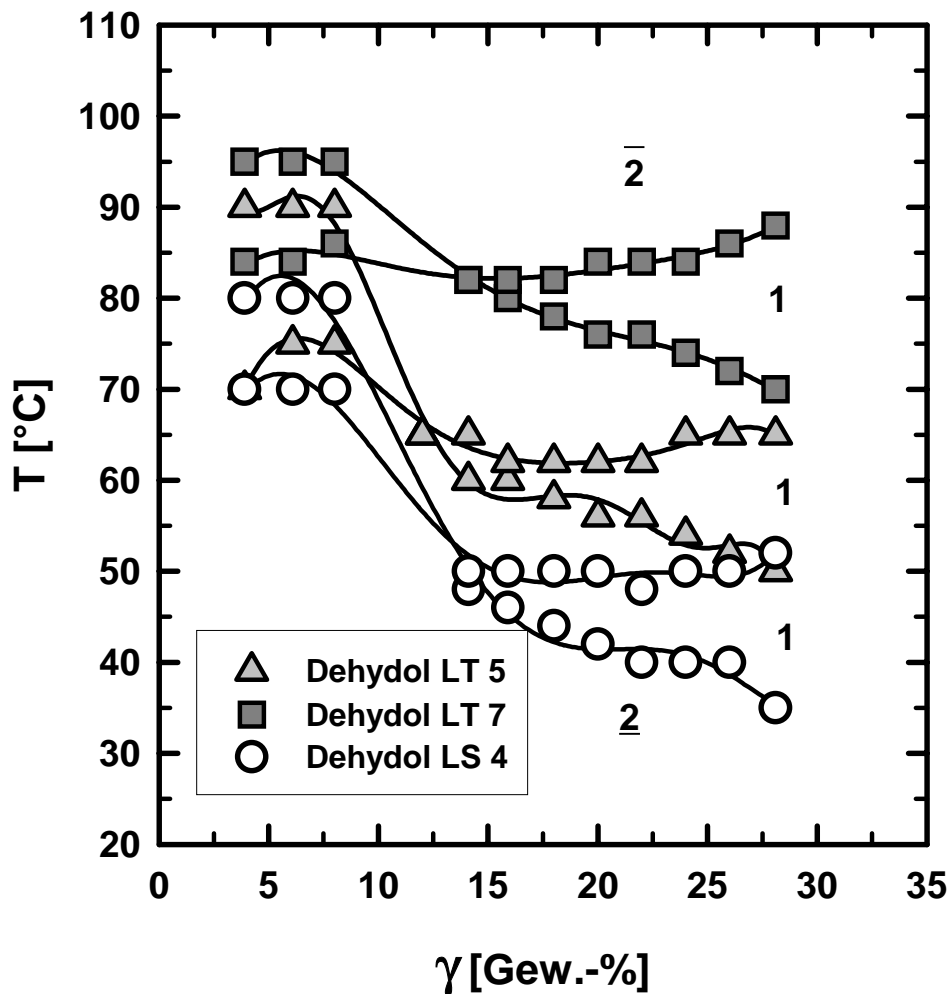


Abb. 4.2: Phasenverhalten der Systeme Decen/Wasser/Dehydol ($\alpha = 80\%$)

4.2 Einfluß des Katalysators auf das Phasenverhalten

Die in Abbildung 4.1 und 4.2 gezeigten Phasendiagramme wurden für Mikroemulsionen mit Wasser als polare Komponente erhalten. Die in der Hydroformylierung eingesetzte wäßrige Lösung beinhaltet neben dem Rhodiumkatalysator (100 bis 500 ppm) je nach Rh:P-Verhältnis höhere Mengen an Salz (TPPTS), welches das Phasenverhalten der Mikroemulsion beeinflussen kann. Um den Unterschied zwischen Wasser und wäßriger Katalysatorlösung zu bestimmen, wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt (Abbildung 4.3). Als Tensidkomponente kam Lutensol ON 70 zum Einsatz. Die Katalysatorlösung beinhaltet 500 ppm Rhodium und die fünffache molare Menge an TPPTS.

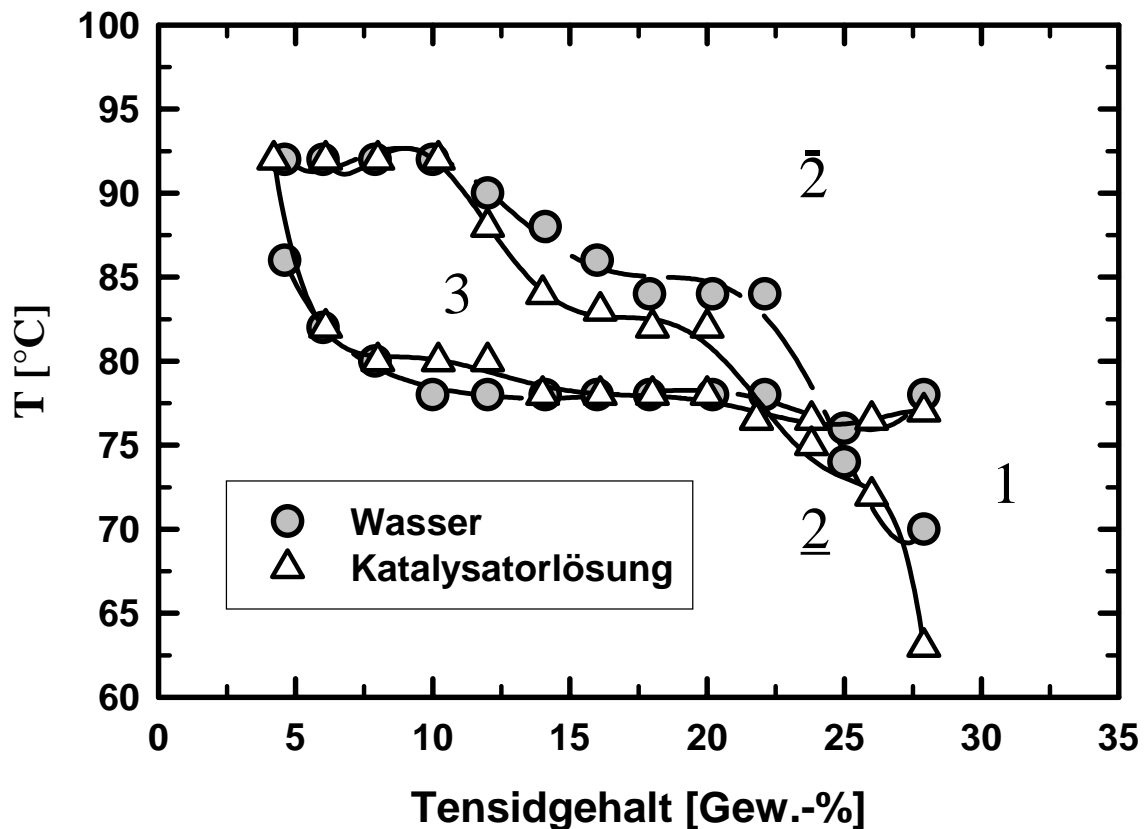


Abb. 4.3: Einfluß des Katalysators auf das Phasenverhalten ($\alpha = 60\%$, Lutensol ON 70)

Der Einfluß des Katalysators beschränkt sich im wesentlichen auf das Einphasengebiet, welches bei etwas geringeren Tensidmassenanteilen und niedrigeren Temperaturen gebildet wird. Auch liegt der Phasenübergang $3 \rightarrow \bar{2}$ bei Verwendung der Katalysatorlösung etwas niedriger als bei der Mikroemulsion mit Wasser. Insgesamt ist der Einfluß der höheren Salzfracht sehr gering, wie es für Mischungen mit nichtionischen Tensiden zu erwarten ist. So konkurrieren die Elektrolyte um das Hydratwasser der Kopfgruppen der Amphiphile, was sich auf das Phasenverhalten nur schwach auswirkt. Bei ionischen Amphiphilen kommt es hingegen zu elektrostatischen Wechselwirkungen, welche einen wesentlich stärkeren Effekt auf das Phasenverhalten ausüben (Schomäcker 1992)

4.3 Einfluß der Ölkomponente

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen wird über die Natur des verwendeten Öls beeinflusst. Hinsichtlich der Hydroformylierung steht zum einen die Untersuchung des Einflusses verschiedener Olefine auf das Verhalten der Mikroemulsion im Vordergrund, um neben dem

Modellolefin 1-Octen weitere höhermolekulare Alkene einsetzen zu können. Zum anderen ist es nötig, die Auswirkung der durch Produktbildung hervorgerufenen Änderung der stofflichen Zusammensetzung auf das Phasenverhalten zu quantifizieren. Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit 1-Octen und 1-Dodecen ist in den Abbildungen 4.4 (Systeme mit Lutensol ON 30) und 4.5 (Systeme mit Dehydol LS 4) dargestellt.

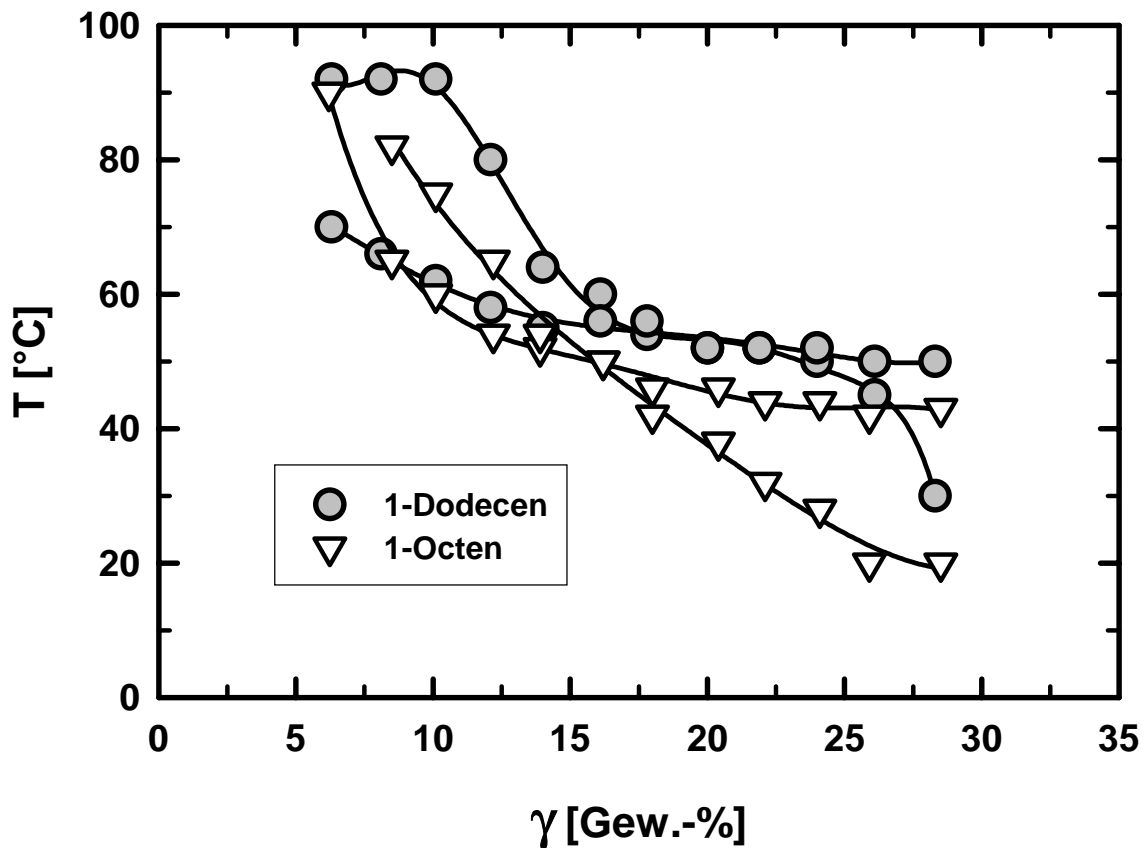


Abb. 4.4: Einfluß des Olefins auf das Phasenverhalten (System Wasser/Olefin/Lutensol ON 30, $\alpha = 80$ Gew.-%)

Der Vergleich zwischen Mikroemulsionen mit 1-Octen und 1-Dodecen zeigt, daß mit zunehmender Hydrophobie des Öls höhere Temperaturen zur Phaseninversion benötigt werden. Sowohl beim System mit Lutensol als auch bei der Mikroemulsion mit Dehydol ist der Effekt für das einphasige Gebiet am ausgeprägtesten. Die Mischung mit Lutensol ON 30 besitzt für Dodecen einen sehr viel schmalen einphasigen Existenzbereich, der über der oberen ($1 \rightarrow \bar{2}$) Inversionstemperatur des Systems mit Octen liegt. Dagegen besitzen die Mikroemulsionen mit dem recht hydrophoben Tensid Dehydol LS 4 ein annähernd gleich großes Einphasengebiet, welches für das höhermolekulare Olefin zu höheren Temperaturen verschoben ist

(Abbildung 4.5). Der Phasenfisch mit 1-Decen als unpolare Komponente liegt erwartungsgemäß zwischen den Kurven der anderen beiden Olefine und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.5 dargestellt. Die charakteristischen Daten der Phasendiagramme aller Olefine mit Dehydol LS 4 sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Um den unterschiedlichen Einfluß isomerer Öle zu untersuchen, wurden Phasendiagramme mit 1-Octen und 2,4,4-Trimethyl-1-penten aufgenommen (Abbildung 4.6). Während sich der Phasenübergang $1 \rightarrow \bar{2}$ beider Öle ähnelt, entsteht das Einphasengebiet des stark verzweigten Diisobutylens bei einer niedrigeren Temperatur.

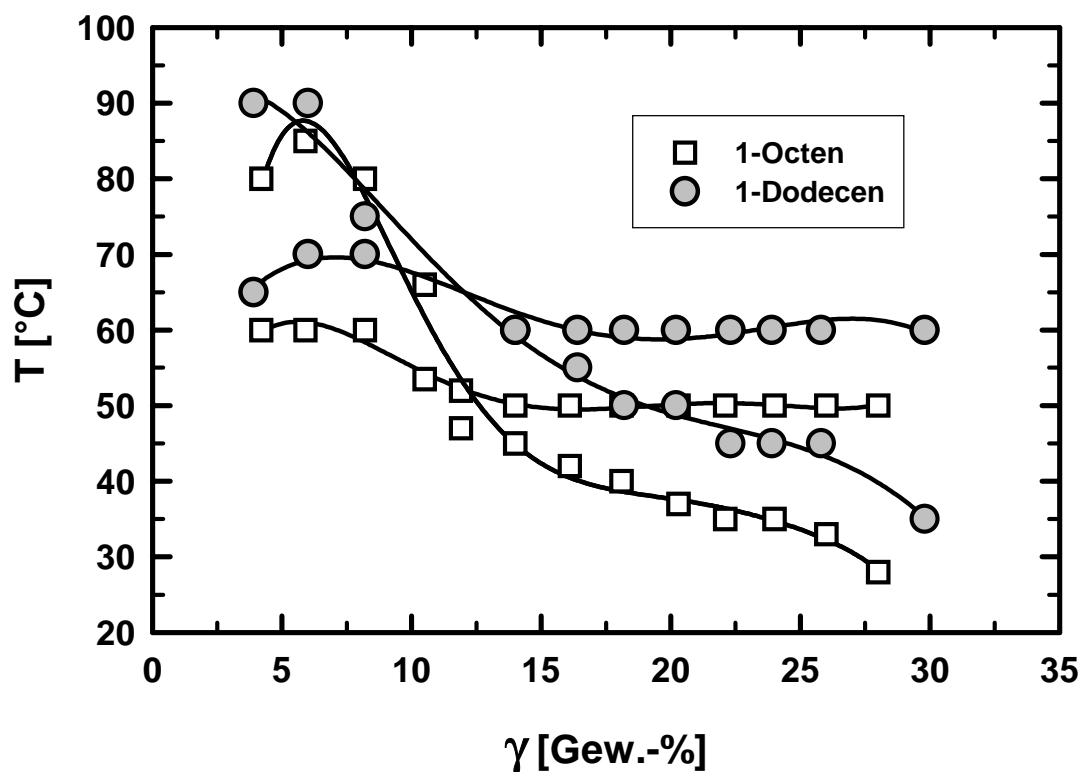


Abb. 4.5: Einfluß des Olefins auf das Phasenverhalten (System Wasser/Olefin/Dehydol LS 4, $\alpha = 80$ Gew.-%)

Tabelle 4.1: Charakteristische Daten der Phasendiagramme für Dehydrol LS 4 mit verschiedenen Olefinen

Olefin	Phasenzustand 1	Phasenzustand 3	$\tilde{\gamma}$	\tilde{T}
	ΔT [°C]	ΔT [°C]	[Gew.-%]	[°C]
1-Octen	19	20	12	47
2,4,4-Trimethyl-1-penten	25	15	7	59
1-Decen	17	10	14	48
1-Dodecen	25	25	14	60

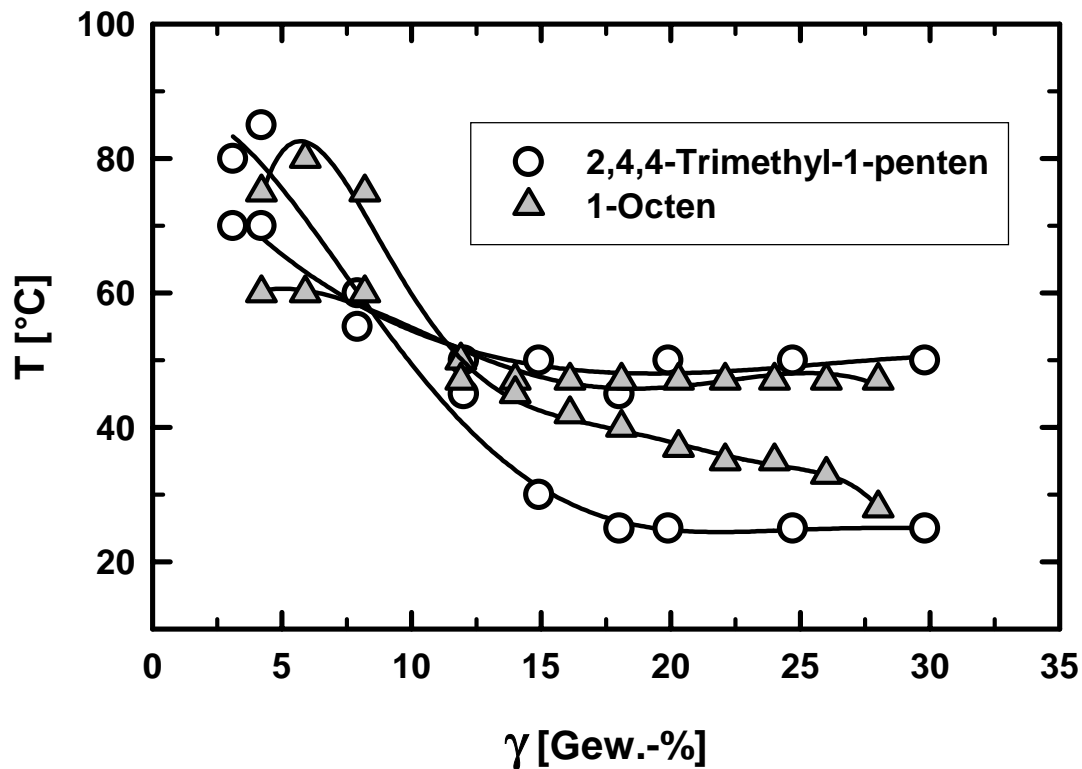


Abb. 4.6: Einfluß isomerer C₈-Olefine auf das Phasenverhalten

Das für die Abtrennung der Reaktionsprodukte nach vollständiger Reaktion maßgebende System ist eine Mikroemulsion mit Nonanal als Ölkompente. Daher wurde das Phasenverhalten eines solchen Systems mit Lutensol ON 70 untersucht und mit dem Eduktgemisch verglichen. Abbildung 4.7. zeigt beide temperaturabhängigen Phasendiagramme. Der Phasenfish des Produktgemisches liegt wesentlich tiefer als der der Ausgangsmischung. In Anlehnung an den oben beobachteten Trend ist die Erniedrigung der Inversionstemperatur des Produktsystems auf

die höhere Polarität des Nonanals zurückzuführen. Bemerkenswert ist weiterhin das sehr viel schmalere Dreiphasengebiet bei Verwendung von Nonanal, während es mit 1-Octen über einen weiten Temperaturbereich stabil ist. Die relative Anordnung der beiden Phasenfische ist für eine diskontinuierliche Reaktionsführung nachteilig, da mit fortschreitender Umsetzung des Olefins immer mehr Tensid in die organische Phase übergeht und bei vollständigem Umsatz schließlich eine $\bar{2}$ -Mikroemulsion vorliegt. Zur Abtrennung der Produkte von der Katalysatorphase ist wiederum eine vollständige Phasenumkehr zu einem $\underline{2}$ -System nötig, damit das Tensid mit der wäßrigen Phase rezykliert werden kann.

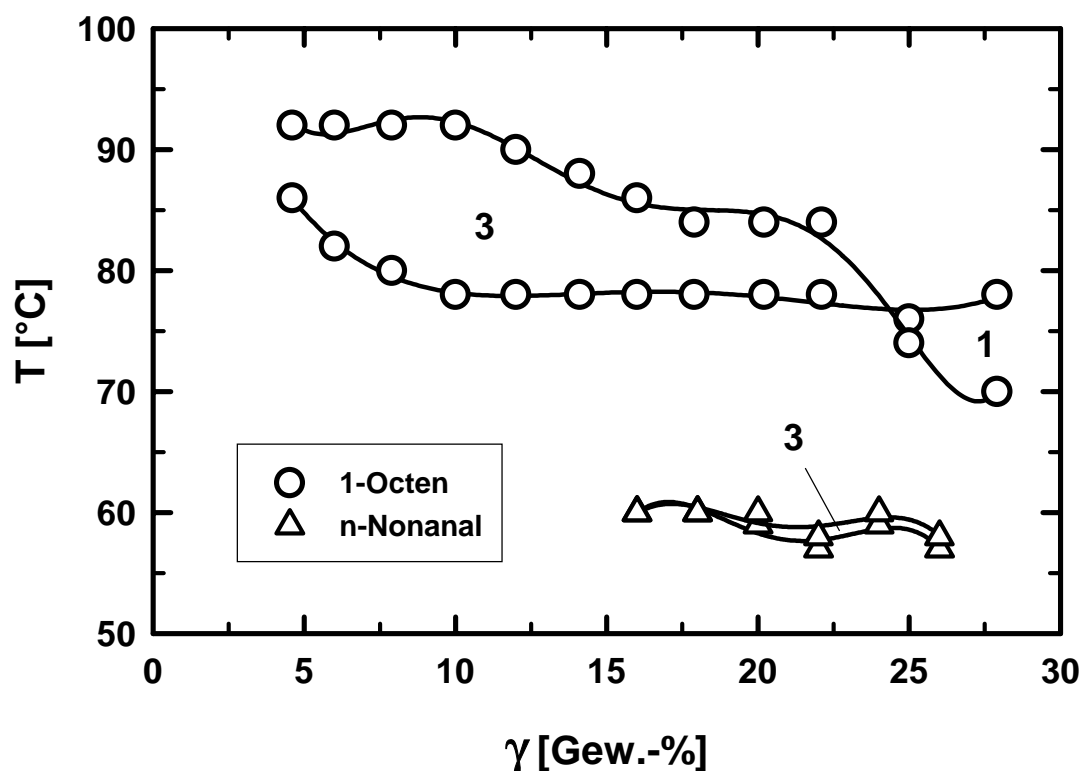


Abb. 4.7: Phasenverhalten der Systeme Octen bzw. Nonanal/Wasser/Lutensol ON 70 ($\alpha = 60$ Gew.-%)

Um Aufschluß über den mit fortschreitender Reaktion vorliegenden Phasentyp zu erhalten, wurden Mischungen aus Octen/Nonanal bzw. Dodecen/Tridecanal hergestellt und unter Beibehaltung eines konstanten Tensidmassenanteils γ in unterschiedlichen Verhältnissen als Öl eingesetzt. Dabei sollte untersucht werden, bis zu welchem Umsatzgrad eine einphasige Mikroemulsion aufrecht erhalten werden kann. Dem entsprechend wurde ein hoher Tensidanteil

gewählt. Abbildung 4.8 veranschaulicht den Verlauf des Einphasengebietes mit zunehmendem Nonanalgehalt für Mikroemulsionen mit verschiedenen Tensiden. Sollte die Reaktionsführung in einer einphasigen Mischung von Vorteil sein, kann bei einem diskontinuierlichen Verfahren über die Art des Amphiphils das optimale Reaktionsgemisch geschaffen werden, in dem das System möglichst lange im einphasigen Zustand verweilt. Sollte eine Steuerung des Phasenzustandes während der Reaktion von Nöten sein, so ist dies, wie Wagner (1994) zeigte, über die Temperatur oder durch Zudosierung eines Hilfsstoffes möglich. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, kann mit steigender Hydrophilie des Tensids der Einphasenkanal etwas verlängert werden. Dies ist hinsichtlich der Reaktionsführung ein günstiger Trend, da ein hydrophileres Tensid auch eine höhere Reaktionstemperatur im Einphasengebiet zulässt.

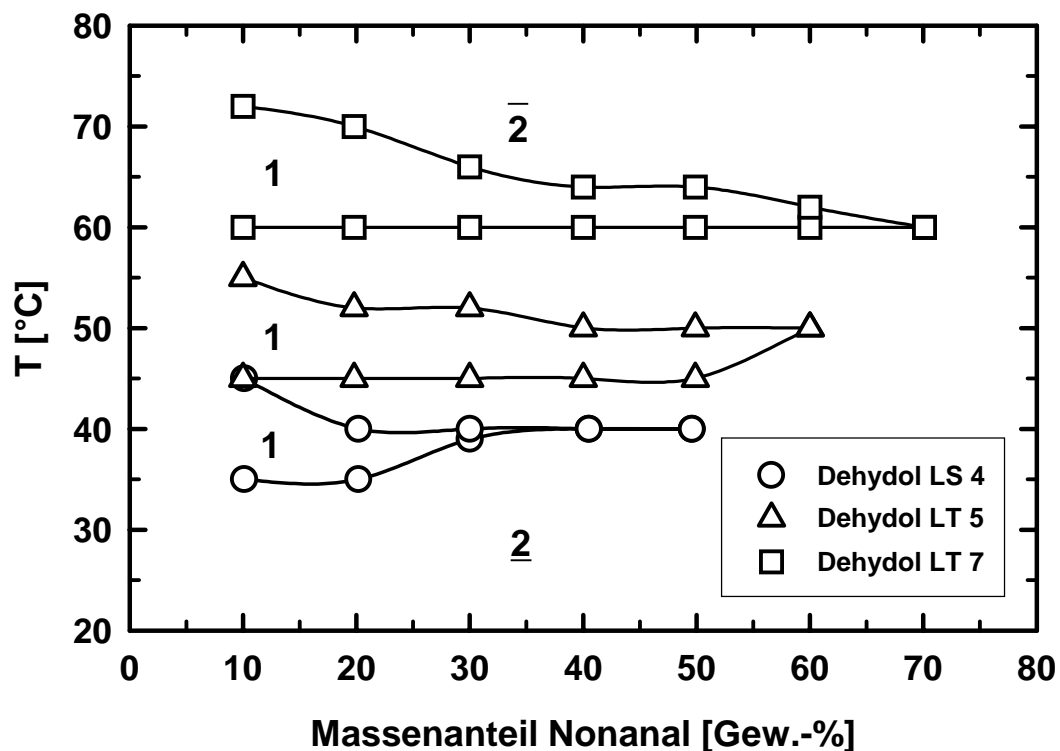


Abb. 4.8: Verlauf des Einphasengebietes bei zunehmendem Nonanalgehalt ($\alpha = 80$ Gew.-%, $\gamma = 25$ Gew.-%)

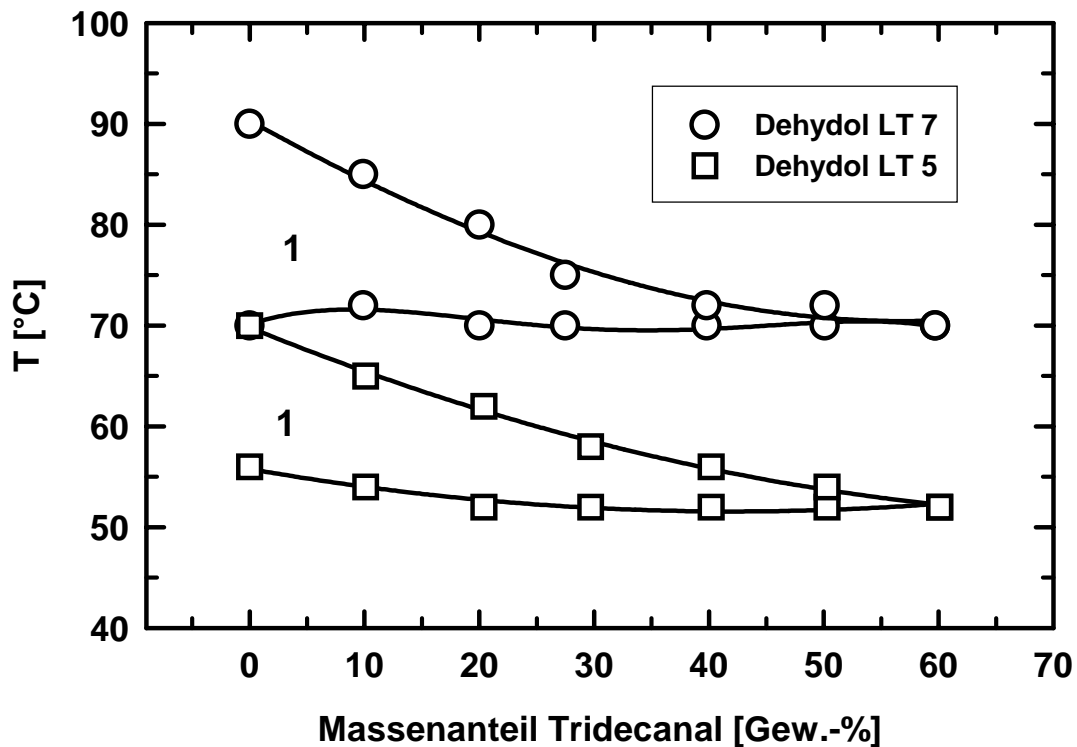


Abb. 4.9: Verlauf des Einphasengebietes bei zunehmendem Tridecanalgehalt ($\alpha = 80$ Gew.-%, $\gamma = 25$ Gew.-%)

Die Untersuchung der Systeme mit 1-Dodecen und Tridecanal (Abbildung 4.9) und den homologen Tensiden Dehydrol LT5 und LT 7 zeigt, daß auch im Falle des längerkettigen Olefins die Mikroemulsion bis zu einem Aldehydanteil von 60 Gew.-% im Öl einphasig bleibt. Der Einphasenkanal ist für beide Tenside annähernd gleich groß.

4.4 Einfluß des Wasser/Öl-Verhältnisses

Das Öl/Wasser-Verhältnis, welches über den Ölmasseanteil α charakterisiert wird, beeinflußt die innere Struktur von Mikroemulsionen und deren Phasenverhalten beträchtlich. Abbildung 4.10 verdeutlicht dies für die Systeme Wasser/1-Dodecen/Dehydrol LS 4 bei α -Werten von 70 und 80 Gew.-%. Mit zunehmendem Ölanteil der Mikroemulsion steigen die Temperaturen, die zum Erreichen der Phasentypen 3 und 1 notwendig sind. Des weiteren erstreckt sich das Einphasengebiet in dieser Richtung über einen größeren Temperaturbereich. Das Phasenverhalten der Mikroemulsion mit einem α von 60 %, das aus Gründen der

Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.10 dargestellt wurde, zeigt nur einen sehr kleinen einphasigen Körper, der in einem Temperaturintervall von weniger als 5 K existiert.

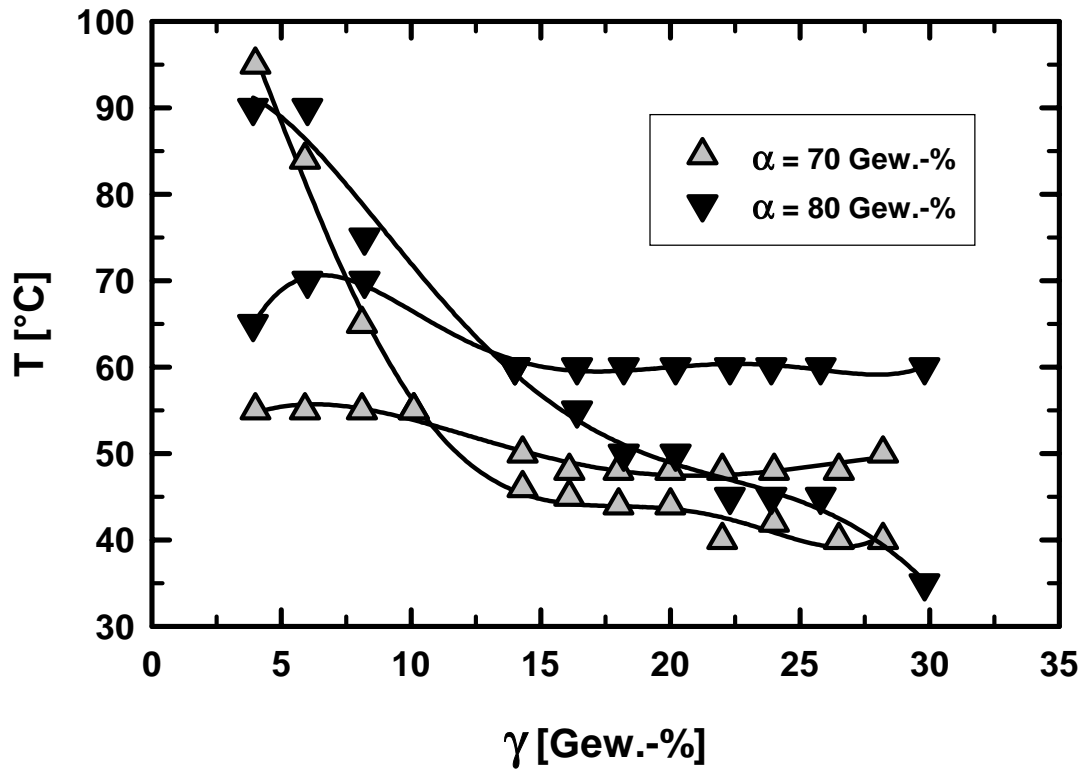


Abb. 4.10: Einfluß des Öl/Wasser-Verhältnisses auf das Phasenverhalten (System Wasser/Dodecen/Dehydrol LS 4)

Die an Abbildung 4.10 erkennbaren Trends wurden auch für Systeme mit anderen Dehydrol-Tensiden beobachtet.

5 Hydroformylierung in Mikroemulsionen

Die Durchführbarkeit der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine in mizellaren Reaktionsmedien wurde mit 1-Octen als Modell-Olefin untersucht:



In Abhängigkeit von der Tensidkonzentration handelt es sich beim Reaktionssystem entweder um eine tensidische Makroemulsion oder um eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Reaktionen in beiden Reaktionsmedien präsentiert. Des weiteren wird der Einfluß diverser Prozeßvariablen auf die Hydroformylierung untersucht. Bei den meisten der im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden die Tenside Lutensol ON 70 und Lutensol ON 80 verwendet. Auf die Zugabe von Cotensiden wurde verzichtet.

5.1 Methodik der Auswertung

Die Kinetik der Hydroformylierung wurde über die Druckabnahme in einem Gasreservoir verfolgt. Aus der verbrauchten Gasmenge ergibt sich die Stoffmenge der durch die Reaktion gebildeten Aldehyde, aus der sich wiederum die Ausbeute errechnet. Die Bildung von Nonanol oder Octan wurde nicht beobachtet. Ein typischer Reaktionsverlauf ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die anfängliche Produktbildungsgeschwindigkeit r_0 ergibt sich aus der Anfangssteigung des Stoffmengen-Zeit-Diagramms:

$$r_0 = \frac{dn(\text{Aldehyd})}{dt} \quad (5.1)$$

Bezieht man r_0 auf die Stoffmenge des eingesetzten Rhodiums, so erhält man die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion:

$$R_0 = \frac{r_0}{n(\text{Rh})} \quad (5.2)$$

Darüber hinaus wird die turnover frequency ermittelt, welche definiert ist als Stoffmenge der nach Abbruch der Reaktion gebildeten Aldehyde pro Stoffmenge Rhodium und Zeit:

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{Aldehyde})}{n(\text{Rh}) \cdot t} \quad (5.3)$$

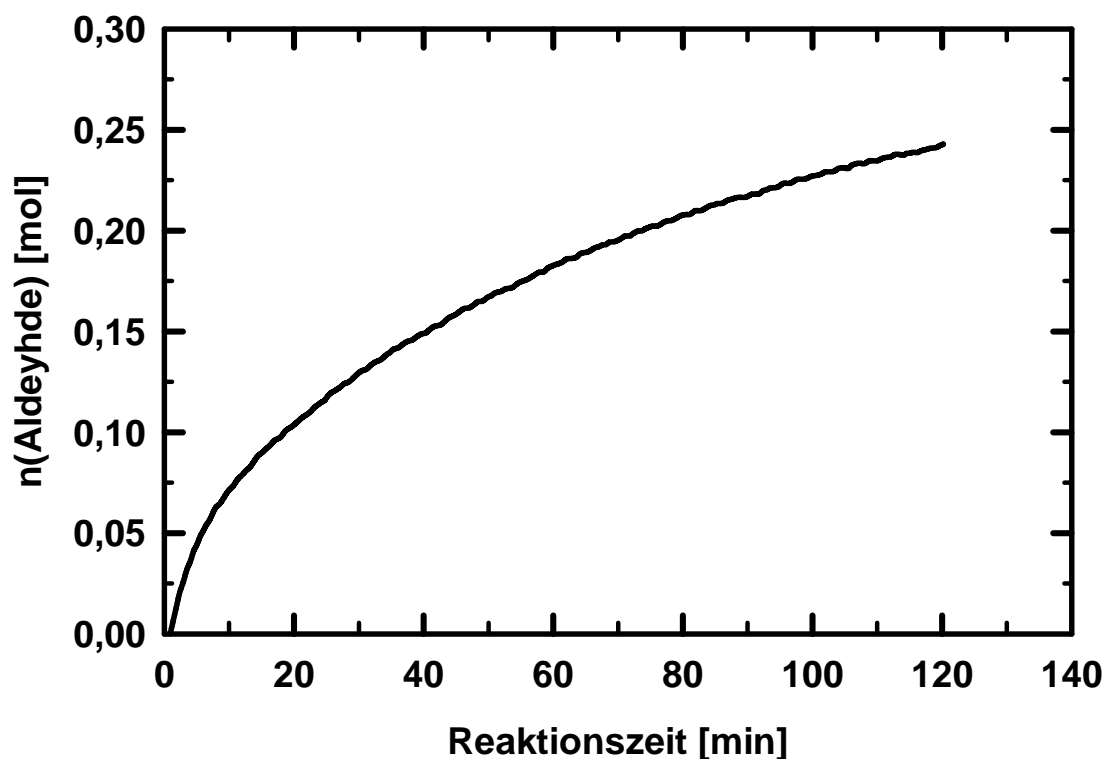
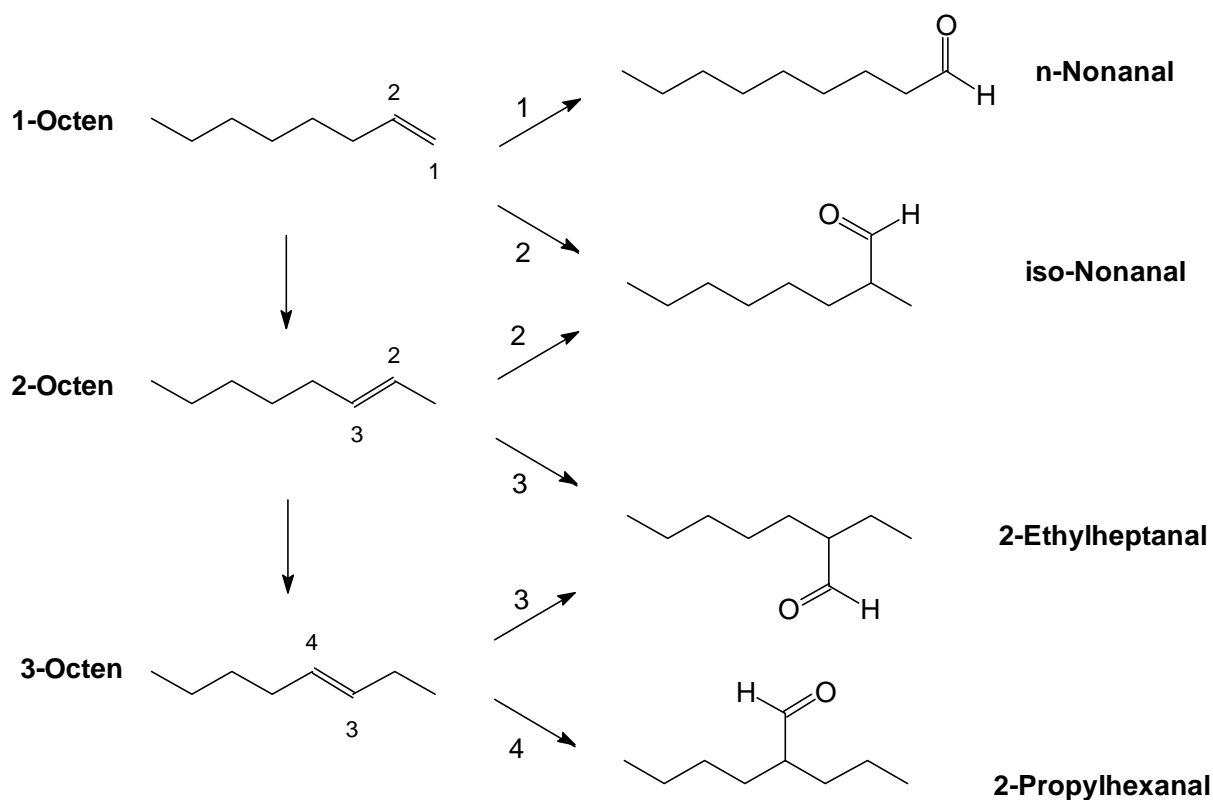


Abb. 5.1: Beispiel des zeitlichen Verlaufs der Reaktion

$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), $n_0(1\text{-Octen}) = 0,4795 \text{ mol}$, Rh:P = 1:10, 393 K, 70 bar

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen werden neben den erwarteten Hauptprodukten n- und iso-Nonanal auch 2-Ethylheptanal und 2-Propylhexanal gebildet. Letztere entstehen durch Hydroformylierung der Isomerisierungsprodukte 2- und 3-Octen gemäß Schema 5.1. Um Aufschluß über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu erhalten, wurde nach jedem Experiment die Reaktionslösung gaschromatographisch analysiert. Aus dem Chromatogramm erhält man das n/iso-Verhältnis sowie die Anteile der anderen Komponenten. Darüber hinaus wurden die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Olefine und Aldehyde aus den gaschromatographischen Analysen der nach verschiedenen Reaktionszeiten t genommenen Proben ermittelt. Abbildung 5.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stoffmengen der einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch. Dabei wurden die Stoffmengen an gebildetem E- und Z-2-Octen zusammengefaßt. Aus den ermittelten Stoffmengen kann der Umsatz an 1-Octen und die Aldehydausbeute berechnet werden.



Schema 5.1: Produkte der Hydroformylierung von 1-Octen

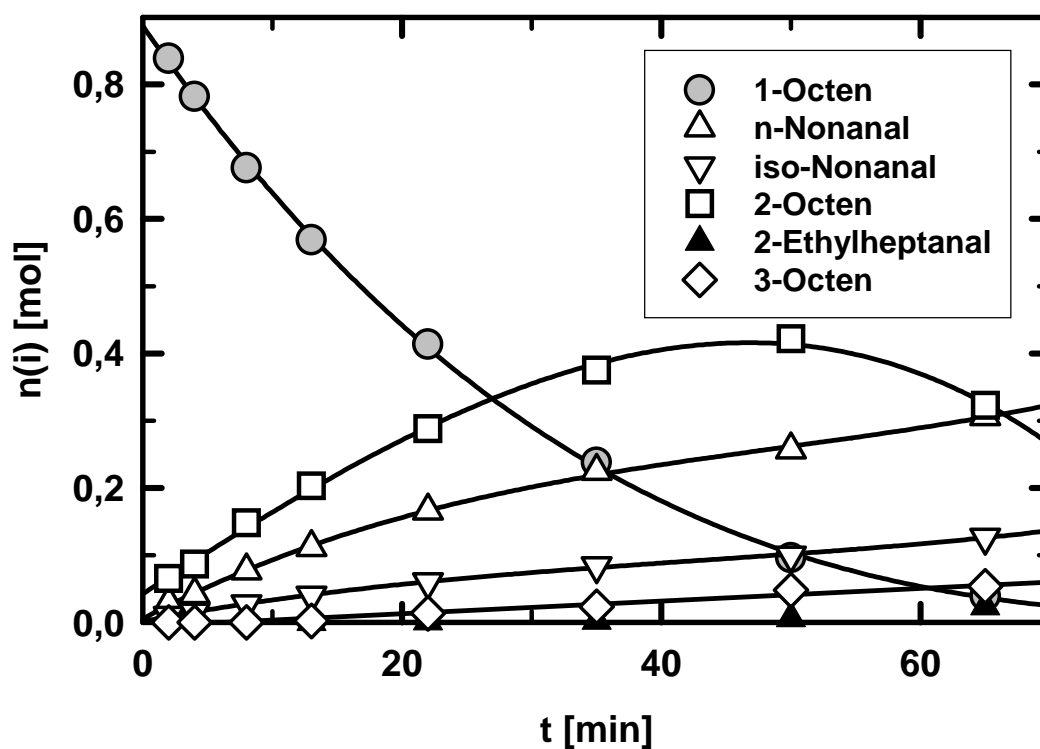
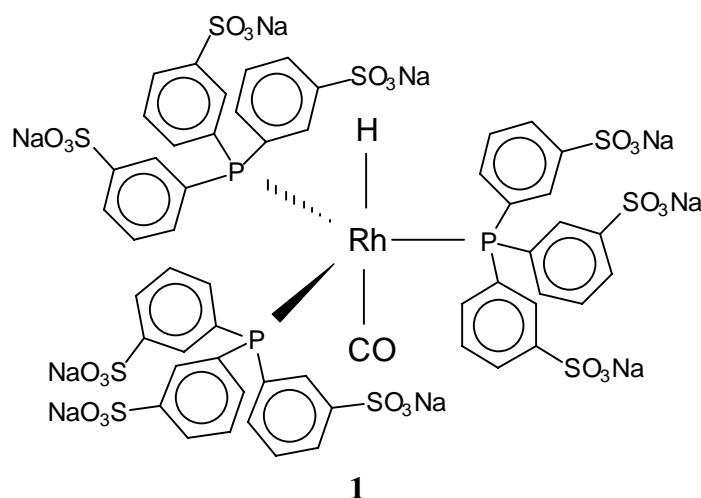


Abb. 5.2: Beispiel eines zeitlichen Verlaufes der Stoffmengen aller Komponenten der Modellreaktion

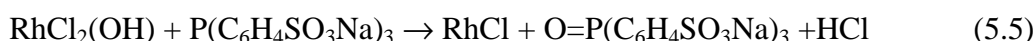
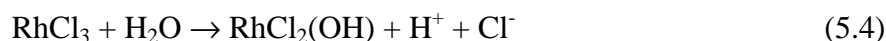
$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 1 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

5.2 Eigenschaften der Katalysatorlösung

Die Katalysatorlösung wurde, wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, für mehrere Hydroformylierungen auf Vorrat hergestellt. Die aktive Katalysatorspezies bildet sich aus dem Precursor Rhodium(III)acetat und dem Liganden TPPTS unter Einwirkung von Synthesegas. Der katalytisch aktive Rh(I) Komplex, **1**, entsteht durch Reduktion des Precursors, wobei nicht nur, wie erwartet, der Wasserstoff als Reduktionsmittel wirkt, sondern auch das Phosphin. Dies erklärt die Beobachtung von oxidiertem TPPTS im ^{31}P -NMR Spektrum der präformierten Katalysatorlösung (Abbildung 5.3).



Da in der Hydroformylierung stets ein molarer Überschuß an Ligand eingesetzt wird, muß die Oxidation des Phosphins in der Einwaage entsprechend berücksichtigt werden. Larpent et al. (Larpent 1987) schlugen einen Mechanismus für die Oxidation von TPPTS mit Rhodiumtrichlorid vor. In einem ersten Schritt bildet sich dabei Hydroxydichlorrhodium (Gleichung 5.4), welches mit TPPTS zu Rhodium(I)chlorid umgesetzt wird (Gleichung 5.5).



Durch Verwendung von H_2^{18}O konnten die Autoren nachweisen, daß der Sauerstoff vom Wasser stammt.

Um die Oxidation des TPPTS bei der Präformierung zu umgehen, wurde versucht eine wäßrige Rhodiumacetatlösung unter Synthesegasdruck zu reduzieren, um anschließend den

Liganden an das gebildete Rh(I) zu koordinieren. Jedoch wurde in Abwesenheit des Phosphinliganden nur eine Suspension an metallischem Rhodium erhalten.

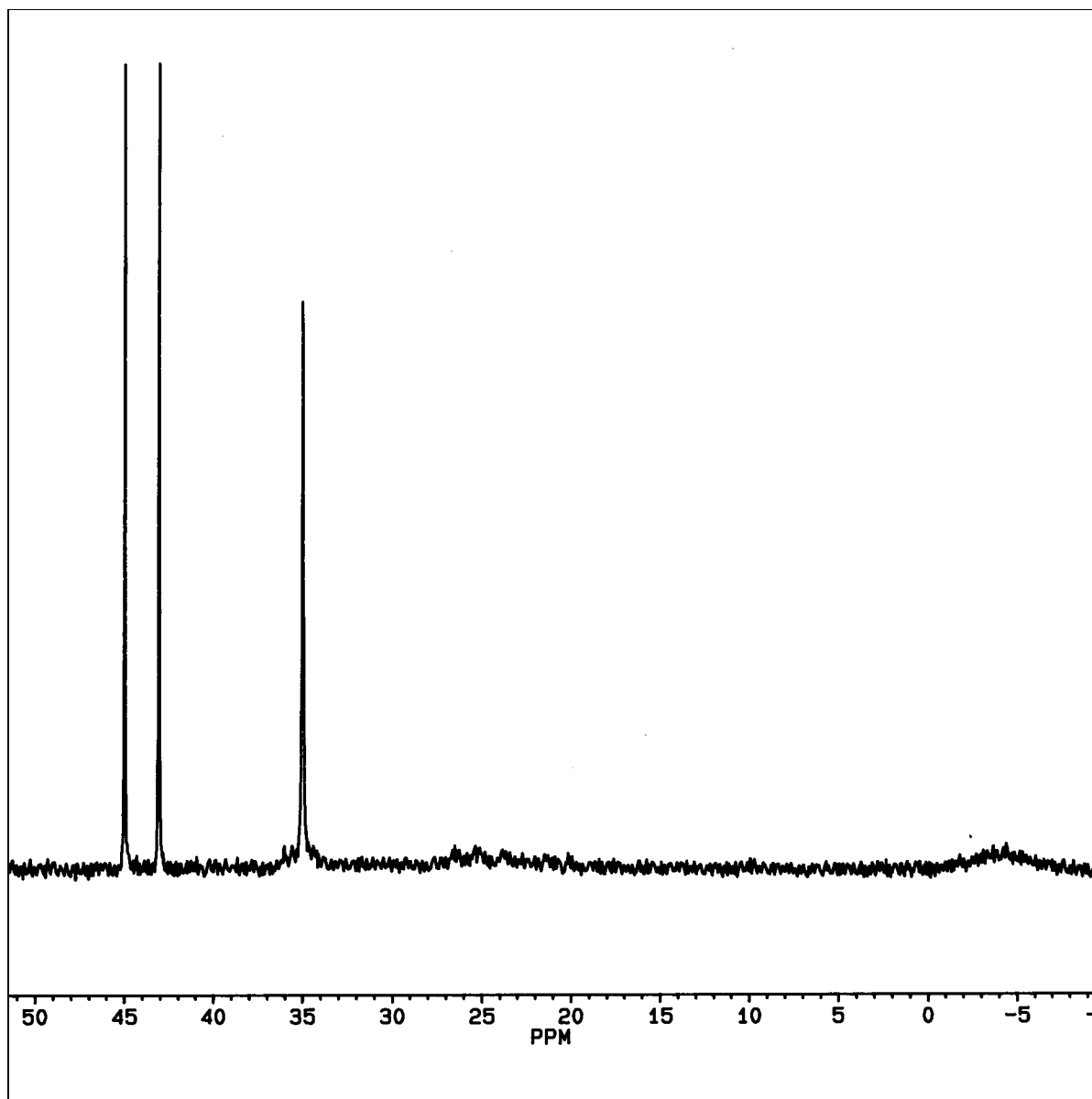


Abb. 5.3: ^{31}P -NMR Spektrum der Katalysatorlösung mit einem Überschuß an TPPTS

$\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{TPPTS})_3$: $\delta = 43,95$ ppm (d), TPPOTS : $\delta = 34,93$ ppm (s), TPPTS : $\delta = -4,94$ ppm (verbreitertes s)

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorprecursor stammen von den Firmen Degussa Metals Catalysts Cerdec AG (dmc²) und Heraeus AG. Die pH-Werte der eingesetzten Katalysatorlösungen mit einem Rhodiumgehalt von ca. 500 ppm lagen typischerweise zwischen 4 und 5. Lösungen, die in Anlehnung an die Vorschrift von Kulpe (Kulpe 1989) unter Zusatz von Natriumhydroxid hergestellt wurden, hatten einen pH-Wert von ca. 7. Um zu untersuchen, ob diese Beimengung für die Entstehung der aktiven Katalysatorspezies nötig ist, wurden

Vergleichsreaktionen mit und ohne NaOH durchgeführt. Der Abbildung 5.4 kann entnommen werden, daß die Reaktion ohne NaOH deutlich schneller verläuft, so daß auf den Zusatz der Base verzichtet wurde.

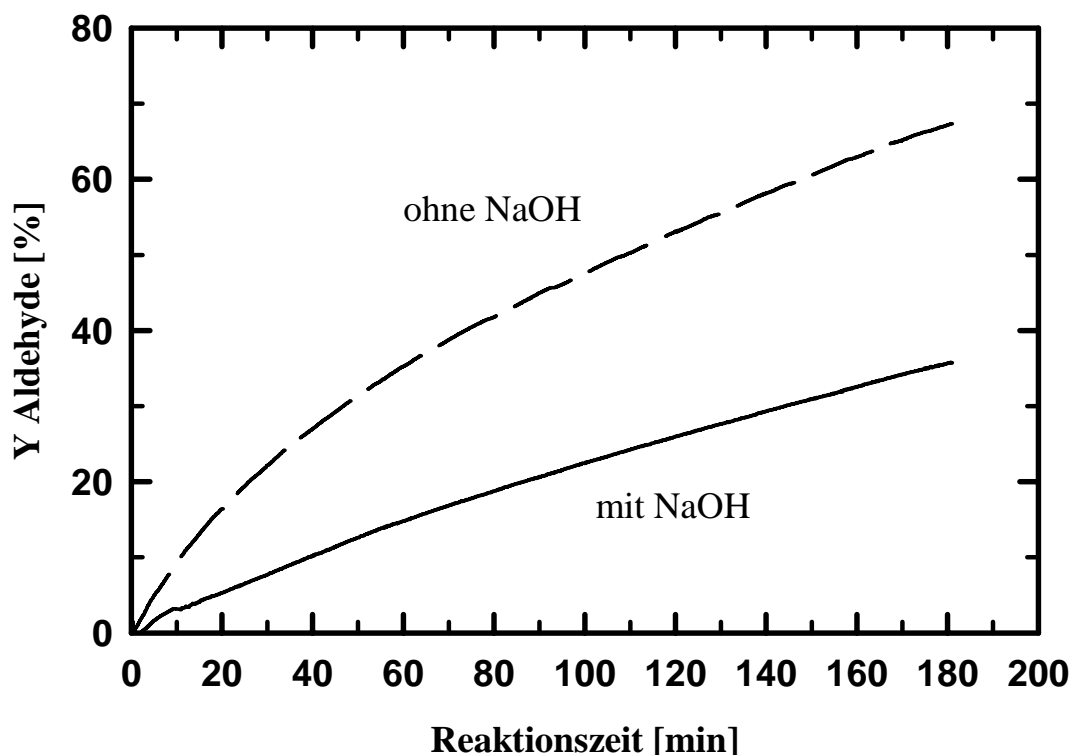


Abb. 5.4: Einfluß von NaOH auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung

$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 10 \%$, 500 ppm Rh (dmc²), P:Rh = 5:1, 70 bar, 353 K, Lutensol ON 80, 1150 ppm NaOH

Die in diesem Kapitel aufgelisteten Reaktionen mit einer Rhodiumkonzentration von 500 ppm und einem Rh:P-Verhältnis von 1:5 wurden, wenn nicht anders erwähnt, mit einem Precursor der Firma dmc² durchgeführt. Die dabei erzielten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten konnten mit dem später zur Verfügung stehenden Präparat der Firma Heraeus bzw. mit einem weiteren Katalysatorprecursor der Firma dmc² nicht reproduziert werden. Vielmehr wurden bei gleichen Katalysatorkonzentrationen (500 ppm) nur noch sehr geringe Umsätze erzielt. Trotz aller Bemühungen konnte die Ursache für den großen Aktivitätsunterschied nicht ausfindig gemacht werden. Daher sind im Folgenden die Reaktionen mit Precursoren der Firmen dmc² und Heraeus als Versuche mit unterschiedlichen Katalysatoren zu betrachten.

5.3 Hydroformylierung von 1-Octen in tensidfreier flüssig/flüssig-Dispersion

Um die Auswirkung der Tensidzugabe auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Octen quantifizieren zu können, wurde die Modellreaktion zunächst in tensidfreiem zweiphasigen Medium untersucht. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine ($> C_6$) mit wasserlöslichem $HRh(CO)(TPPTS)_3$ stoffübergangslimitiert ist (Herrmann 1993, Fell 1998). Dem entsprechend kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration beeinflusst werden. Auch eine Erhöhung der Rührleistung zur Vergrößerung der inneren Grenzfläche vermag die Reaktion nur unwesentlich zu beschleunigen (Fell 1998). Der Ligand TPPTS besitzt im Gegensatz zu TPPMS (Monflier 1995) keine grenzflächenaktiven Eigenschaften und bildet keine Aggregate in wäßriger Lösung (Ding 1994). Ergebnisse der Hydroformylierung in tensidfreier F/F-Dispersion sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tab. 5.1: Ergebnisse der Hydroformylierung in tensidfreier Dispersion

Versuch	T	p	Y (Aldehyde)	n
Nr.	[K]	[bar]	[%]	[%]
1 ^{a)}	323,15	70	0,1	70
2 ^{a)}	343,15	70	0,4	78
3 ^{a)}	353,15	70	0,6	79
4 ^{b)}	373,15	70	16	73

a) 500 ppm Rh (dmc^2), P:Rh = 5:1, t = 3 h

b) 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, t = 2 h

Trotz höherer Ausbeute bei Verwendung einer 100 ppm Katalysatorlösung und einer Reaktionstemperatur von 100 °C ist die Hydroformylierung von 1-Octen in tensidfreier Emulsion unbefriedigend langsam. Nach Abbruch der Reaktion erhält man jeweils eine farblose organische Phase.

5.4 Vorversuche und Tensidwahl

Zur Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Reaktanden und der damit verbundenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung wurden mehrere kommerziell erhältliche Niotenside eingesetzt. Einige Ergebnisse der Reaktionen mit diesen Amphiphilen sind in der Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Tab. 5.2: Vergleichende Übersicht der Reaktionen mit verschiedenen Tensiden

Versuch Nr.	Tensid	R_0 [h ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]	Y (Aldehyde) [%]	n [%]
6	Lutensol ON 50	14161	4314	61	59
7	Lutensol ON 70	6360	3437	49	63
8	Lutensol ON 80	6485	3058	44	67
9	Lutensol ON 110	6454	2746	40	68
10	Dehydol LT 7	12496	3495	48	48

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 373 K, 70 bar, t = 2 h

Folgende Kriterien wurden für die Wahl eines geeigneten Tensids für weitere Reaktionen herangezogen:

1. Das Tensid sollte durch Erzeugung einer großen inneren Grenzfläche die Hydroformylierung von 1-Octen signifikant beschleunigen.
2. Die Auftrennung der beiden Phasen nach Abbruch der Reaktion und Herunterkühlen der Reaktionsmischung sollte möglichst schnell erfolgen.
3. Das Tensid sollte eine möglichst hohe Wasserlöslichkeit haben, so daß es nach Auftrennung der Phasen nahezu quantitativ in der Katalysatorlösung vorliegt.

Trotz der hohen Anfangsgeschwindigkeiten kamen die Tenside Lutensol ON 50 und Dehydol LT 7 nicht für weitere Reaktionen in Frage, da sie Emulsionen erzeugen, die sich nur sehr langsam in die einzelnen Phasen auftrennen. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß Dehydol LT 7 mit der wäßrigen Elektrolytlösung ein Gel bildet, was die Beschickung des Reaktors komplizierte. Lutensol ON 110 ist wegen des niedrigen Anteils an Restalkohol interessant und erzeugt im Vergleich zu Lutensol ON 70 und ON 80 trotz der niedrigeren effektiven Stoffmenge scheinbar eine ausreichend große Phasengrenzfläche. Auch seine Hydrophilie macht Lutensol ON 110 hinsichtlich der Kriterienliste zu einem interessanten Tensid. Jedoch neigen Reaktionsmischungen mit diesem Tensid stark zur Schaumbildung, wodurch wiederum die Abtrennung der Produktphase erschwert wird.

Durch ihre unterschiedliche Beschaffenheit erzeugen die erwähnten Tenside unter gleichen Bedingungen Emulsionen mit verschiedenem Phasenverhalten. Es liegt also nahe, die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Anzahl der Phasen der Mikroemulsion in Zusammenhang zu bringen, zumal aus der Literatur bekannt ist, daß das Phasenverhalten einen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik einer Reaktion ausüben kann (Schomäcker 1990, Wagner

1994). So beobachtete Schomäcker, daß die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitutionsreaktion von 1-Bromoctan mit Kaliumiodid zu 1-Iodoctan in einer dreiphasigen Mikroemulsion höher ist als in einer Zweiphasigen. Er begründete diesen Befund damit, daß im Falle der dreiphasigen Mischung beide ineinander unlöslichen Komponenten in der Mittelphase, d.h. der Mikroemulsion, unmittelbar nebeneinander vorliegen. Die Korrelation zwischen Ausbeute und Volumen der Mittelphase zeige, so Schomäcker, daß die Reaktion in der Mittelphase ablaufe.

Das Phasenverhalten der mit verschiedenen Tensiden gebildeten Mikroemulsionen sowie die Volumina der einzelnen Phasen sind der Abbildung 5.5 zu entnehmen.

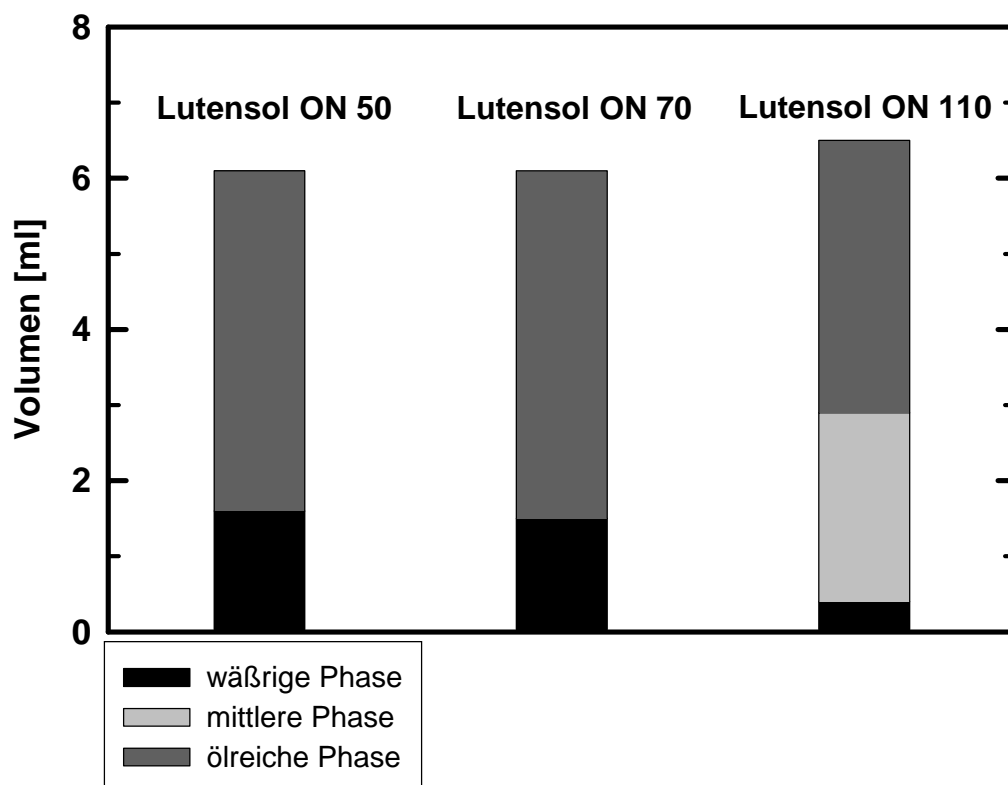


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Phasenverhaltens von der Tensidart

$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, T = 373 K

Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Anfangsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktion, so lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

- Das Phasenverhalten und sogar die Phasenvolumina der Mikroemulsionen mit Lutensol ON 50 und Lutensol ON 70 sind zwar identisch, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion mit ersterem ist jedoch um den Faktor 2,2 höher.

- Trotz unterschiedlichen Phasenverhaltens der Mikroemulsionen weisen die Reaktionen mit Lutensol ON 70 und Lutensol ON 110 annähernd die gleiche Anfangsgeschwindigkeit auf.
- Trotz eines konstanten Tensidmassenanteils γ_0 von 15 Gew.-% beinhalten die Reaktionsmischungen mit den unterschiedlichen Tensiden jeweils unterschiedliche effektive Stoffmengen an Amphiphil. Diese können unter Berücksichtigung des Alkoholgehaltes und der mittleren Molmassen der Tenside berechnet werden (Tab. 5.3). Da die Tensidstoffmenge - unter der Voraussetzung, daß sich alle Tensidmoleküle an der Phasengrenze anlagern - proportional zur Größe der gebildeten Grenzfläche ist, dürften die bei den Versuchen 7 bis 9 beobachteten Umsetzungsgeschwindigkeiten reaktionskontrolliert sein. Anderenfalls müßte beim Übergang von Lutensol ON 110 zu Lutensol ON 70 eine Abnahme der Geschwindigkeit zu verzeichnen sein, da sich mit ersterem Tensid eine größere innere Phasengrenzfläche bildet als mit Lutensol ON 70, wie anhand des Produktes $n_{\text{eff}} \cdot F_{\text{Lutensol}}$ gezeigt werden kann.

Tab. 5.3: Effektive Stoffmengen in den Reaktionsmischungen bei konstantem γ

Versuch	Tensid	w (Alkohol) [%]	M_{mittel} [kg kmol ⁻¹]	F_{Lutensol} [10 ⁻¹⁸ m ²]	n_{eff} [kmol]	$n_{\text{eff}} \cdot F_{\text{Lutensol}}$ [10 ⁻¹⁶ m ² kmol]
6	Lutensol ON 50	6	380	3,38	38,70	1,31
7	Lutensol ON 70	4	470	5,02	31,90	1,60
8	Lutensol ON 80	2	510	5,16	30,26	1,56
9	Lutensol ON 110	1	640	8,16	24,27	1,98

Das Phasenverhalten der Mikroemulsion hat unter den erwähnten Bedingungen keinen eindeutigen und unmittelbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung. Der Stofftransport zwischen Mikroemulsion und Exzeßphase ist zu jedem Zeitpunkt schneller als die Reaktion. Somit ist auch das Verteilungsgleichgewicht zwischen den Phasen immer eingestellt (Bode 1999).

Ein ähnlicher Trend wird von Brandt (1998) für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion vom Phasentyp der Mikroemulsion beschrieben. In seiner Untersuchung einer Finkelsteinreaktion in Alkylpolyglycosid-haltigen Mikroemulsionen kam Brandt zu dem Ergebnis, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante linear mit dem Cotensidmassenanteil (n-Butanol) zunimmt. Da die Linearität des Anstiegs auch beim Übergang vom Zwei- in das Dreiphasengebiet erhalten blieb, schlußfolgerte Brandt (1998),

daß der Phasentyp keinen intrinsischen Effekt auf die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung hatte. Auch Bode et al. (1999) beobachteten bei der Untersuchung einer Phenolalkylierung in Mikroemulsionen mit sechs verschiedenen Lösungsmitteln, daß trotz unterschiedlicher Verteilung der wäßrigen und organischen Phase zwischen Mikroemulsions- und Exzeßphase die Reaktionsgeschwindigkeiten nur geringfügig unterschiedliche Werte annahmen.

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von Lutensol ON 50 ist auf den höheren Alkoholgehalt des Tensids zurückzuführen. In einem separaten Experiment wurde durch Verdünnen von Lutensol ON 110, welches laut Herstellerangaben nur ca. 1 % Alkohol enthält, mit Ethanol der Alkoholgehalt von Lutensol ON 50 eingestellt und mit dieser Mischung eine Reaktion durchgeführt. Als Ergebnis wurde beobachtet, daß die Hydroformylierung mit verdünntem Lutensol ON 110 und mit Lutensol ON 50 nahezu die gleichen Anfangsgeschwindigkeiten aufweisen. Eine Reaktion ohne Tensid und mit reinem Ethanol ($\gamma = 15$ Gew.-%) als Co-Solvens ist zwar weitaus schneller als die entsprechenden Reaktionen mit Lutensol, jedoch stellt dieser Weg wegen der Bildung von Acetalen keine sinnvolle Alternative dar (Deshpande 1996).

5.5 Einfluß des Tensidgehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Eine wichtige Kenngröße für tensidhaltige Mehrkomponentensysteme ist der Anteil des Tensids, da er die Größe der spezifischen inneren Phasengrenzfläche bestimmt. Für diese gilt unter der Annahme, daß sich alle Tensidmoleküle an ihr befinden (Brandt 1998):

$$\frac{A}{V} = \frac{a_s \cdot n(S) \cdot N_A}{V} \quad (5.6)$$

Die Größe der Öl-Wasser-Kontaktfläche ist somit proportional der Teilchenzahldichte des Tensids. Die Zunahme der Phasengrenzfläche mit steigendem Tensidgehalt wird auf die Abnahme der Größe der Mizellen oder Mikroemulsionströpfchen zurückgeführt. Als charakteristische Größe wird oft das dem Tropfenradius proportionale molare Wasser/Tensid-Verhältnis W_O (van Vyve 1998, Lüthi 1984) angegeben. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Tensidkonzentration über ihren Einfluß auf die Größe der inneren Grenzfläche auch Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung hat. Mit dem Tensid Lutensol ON 70 wurden daher Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

vom Massenanteil γ des Tensids der Reaktionsmischung durchführt. In Abbildung 5.6 ist die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung von 1-Octen gegen den Tensidgehalt γ der Reaktionsmischung aufgetragen. Die Anfangsgeschwindigkeiten, Umsatzfrequenzen und n/iso-Selektivitäten sind der Tabelle 5.4 zu entnehmen.

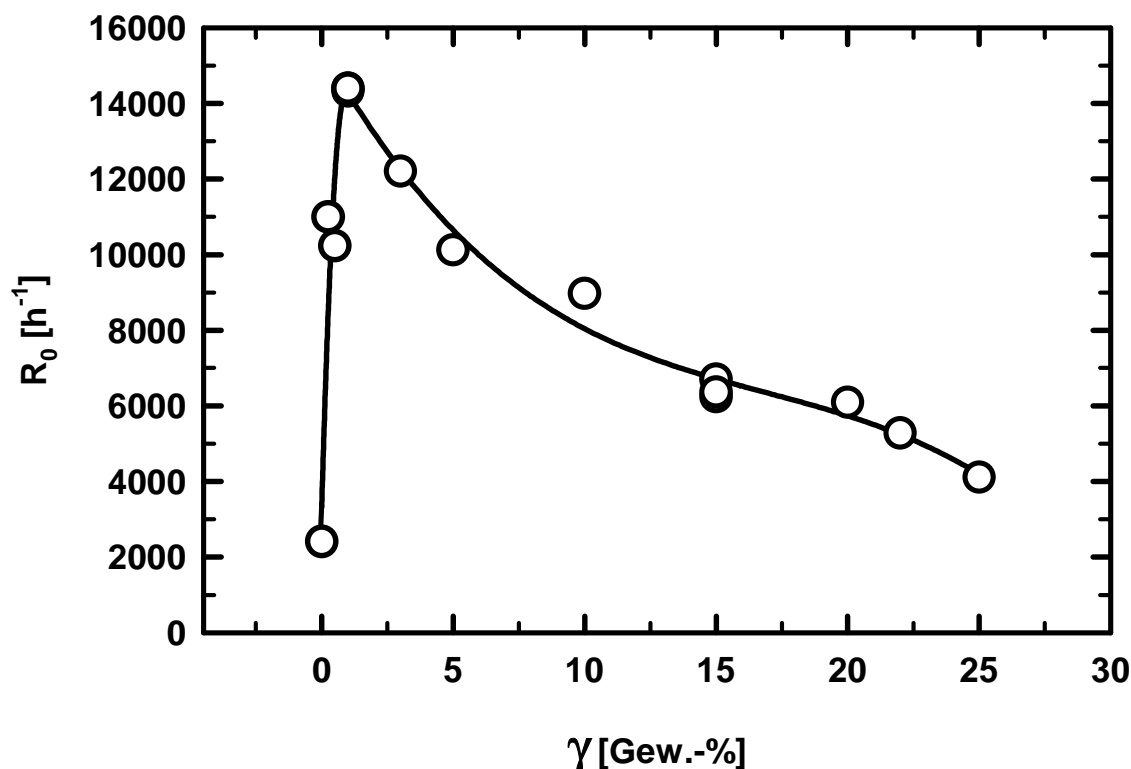


Abb. 5.6: Einfluß der Tensidkonzentration auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70

Verglichen mit der Anfangsgeschwindigkeit der tensidfreien Mischung wird die Reaktion bei Zugabe von Tensid sehr stark beschleunigt. Erstaunlicherweise sind schon kleinste Tensidmengen für eine Beschleunigung der Hydroformylierung ausreichend. Diese Beobachtung weicht von den von Chen et al. (1999) veröffentlichten Ergebnissen ab. Bei ihrer Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit einem wasserlöslichen Rhodiumkatalysator konnte durch Zusatz eines nichtionischen Tensids kein signifikanter Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit verzeichnet werden. Kationische Tenside wie CTAB oder DTAB beschleunigten dagegen die Hydroformylierung.

Tab. 5.4: Abhängigkeit der Hydroformylierung vom Tensidgehalt

Versuch	γ	R_0	TOF	Y (Aldehyde)	n
Nr.	[%]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]
4	0	2404	n.b.	16	73
13	0,25	10995	4515	40	n.b.
14	0,5	10231	4561	79	48
15	1	14320	5046	73	51
15a	1	14398	-	-	-
16	3	12206	4914	71	50
17	5	10125	4767	69	49
18	10	8974	4049	60	53
19	15	6698	3233	47	57
7	15	6360	3437	49	59
19a	15	6233	3469	49	59
20	20	6093	3069	45	64
21	22	5276	2764	41	66
22	25	4110	3236	23	72

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60$ %, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70, t = 2h

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Geschwindigkeit der Anfangsreaktion im weiteren Verlauf mit zunehmender Tensidkonzentration wieder abnimmt. Sie durchläuft schon bei einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ % ein Maximum, um bis zu einem Gehalt von $\gamma = 5$ % relativ schnell, danach etwas langsamer abzunehmen. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da eine Erhöhung des Tensidanteils durch Vergrößerung der Phasengrenzfläche eine weitere Beschleunigung der Reaktion oder einen Übergang von der Stoffübergangs- zur Reaktionslimitierung bewirken sollte. Brandt (1998) und Wagner (1994) beobachteten bei Untersuchungen zum Tensideinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sogar einen überproportionalen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmendem Tensidgehalt. Eine ähnliche Abhängigkeit wird auch von katalytischen flüssig/flüssig-Reaktionen berichtet. Monflier et al. (1995) untersuchten die Telomerisation von Butadien mit Wasser unter Verwendung eines wasserlöslichen Palladiumkatalysators, und stellten mit zunehmender Tensidkonzentration zunächst eine langsam ansteigende, danach sprunghaft zunehmende Umsetzungsgeschwindigkeit fest. Weitere Beispiele zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit

mit zunehmender Tensidkonzentration finden sich bei Paetzold et al. (2000) sowie Tjandra et al. (1998).

Um den in Abbildung 5.6 beobachteten Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, sind folgende Zusammenhänge zu berücksichtigen:

- Die Neigung zur Bildung von Mizellen in wäßrigen Lösungen ist bei Alkylpolyoxethylaten sehr ausgeprägt, d.h. die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) ist bei dieser Tensidklasse relativ gering (Grassert 1993). Gegenüber der stoffübergangslimitierten Hydroformylierung von 1-Octen in tensidfreier flüssig/flüssig-Dispersion tritt daher schon bei sehr geringen Konzentrationen eine sprunghafte Beschleunigung der Reaktion durch Vergrößerung der Phasengrenzfläche auf.
- Der flüssig/flüssig-Stoffübergang ist bei Tensidkonzentrationen, die in der Nähe der kritischen Mizellbildungskonzentration liegen, am günstigsten (Bauer 1978, Grassert 1993, Hao 2000, Broxton 1994).
- Die Zugabe einer grenzflächenaktiven Substanz kann zwei gegenläufige Wirkungen haben. Zum einen wird durch Ansammlung der Tensidmoleküle an der Phasengrenzfläche die Grenzflächenspannung herabgesetzt. Wie bereits erwähnt führt dies zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche, was sich positiv auf das Reaktionsgeschehen auswirkt. Zum anderen kann der monomolekulare Tensidfilm an der Grenzfläche eine Diffusionsbarriere darstellen und somit den Stoffaustausch zwischen den Phasen erheblich behindern (Bauer 1978). Viele der kommerziell erhältlichen Tenside sind in bezug auf stabile Phasengrenzen, d.h. Emulsionsstabilität, optimiert. Stabile Phasengrenzen solcher Tenside sind nach Hüttinger (1981) aber weitgehend undurchlässig für eine Übergangskomponente und jede Maßnahme, die die Grenzfilmstabilität herabsetzt, erhöht die Durchlässigkeit. Eine direkte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Grenzflächenspannung, wie sie im Fall der zweiphasigen kolloidalen Suspensionskatalyse unter Verwendung eines Tensids beobachtet wurde (Larpent 1992), kann für die homogene Zweiphasenkatalyse nicht formuliert werden.
- Bei Anwesenheit eines Gases ist es denkbar, daß sich das Tensid auch an der gas/flüssig-Phasengrenzfläche anlagert und dadurch auch den G/F-Stoffübergang beeinflusst. Einerseits haben Untersuchungen der Stoffaustauschgeschwindigkeit in Blasensäulen gezeigt, daß bereits geringste Mengen an Tensid ausreichen, um den Stoffübergang erheblich zu verlangsamen (Bischof 1992). Auf der anderen Seite berichten Chaudhari et al. (1997), daß

sich die Absorptionsgeschwindigkeit von CO in eine flüssig/flüssig-Emulsion bei Zusatz eines (ionischen) Tensids um ein Vielfaches beschleunigt.

- Neben der Bildung monomolekularer Tensidfilme kann es auch zur Entstehung lamellarer Phasen kommen. Dabei handelt es sich um Doppelschichten aus Tensidmolekülen, welche die polare von der organischen Phase trennen. Obwohl lamellare Phasen eher bei höheren Tensidkonzentrationen beobachtet werden, gibt es Beispiele für die Existenz solcher Strukturen bei Tensidgehalten unter einem Masseprozent (Brezesinski 1993). Murthy und Rippie (1970) beobachteten bei einer Esterverseifung im Reaktionsmedium Wasser/Tridecanol/Tensid, daß das hydrophobe Substrat bei Ausbildung einer lamellaren Phase zwischen den Polyoxethylatschichten lokalisiert ist, wo es wahrscheinlich vom hydrophilen Angriff auf die Esterbindung geschützt ist. Dies dürfte der Grund für die auch von Fendler (1975) berichtete Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit sein, die beim Übergang von mizellaren in lamellare oder flüssig-kristalline Phasen beobachtet wird.
- Ein Wechselwirkung zwischen Tensid und Rhodiumkatalysator ist nicht auszuschließen. Nach Leckel (1993) sind ethoxylierte Tenside in der Lage, durch die Etherbrücken das Rhodiumatom zu komplexieren. Der dabei entstehende Tensid/Rhodium-Komplex würde die niedrigere Aktivität bei höheren Tensidkonzentrationen erklären.

In Anlehnung an die Zweifilmtheorie und unter Berücksichtigung der oben erwähnten Tatsachen liegt es zunächst nahe, den beobachteten Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Tensidkonzentrationen der zunehmenden Undurchlässigkeit des Tensidfilms zuzuschreiben. Wie die Untersuchungen der Hydroformylierung bei einem Tensidmassenanteil von 15 Gew.-% jedoch ergaben (s. Kap. 5.7), liegt die scheinbare Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses in der Größenordnung einer chemischen Reaktion. Im Falle einer Diffusionskontrolle sollten wesentlich kleinere Aktivierungsenergien im Bereich von ca. 15 kJ mol^{-1} beobachtet werden (Wedler 1985).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit Lutensol ON 70 ein gewisser Tensidanteil zur Vergrößerung der Phasengrenzfläche und damit zur Beschleunigung der Reaktion notwendig ist. Jede weitere Erhöhung des Tensidanteils, um beispielsweise eine einphasige Mikroemulsion als Reaktionsmedium zu erzeugen, ist nachteilig hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umsetzung. Abbildung 5.7 verdeutlicht dies anhand der erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden.

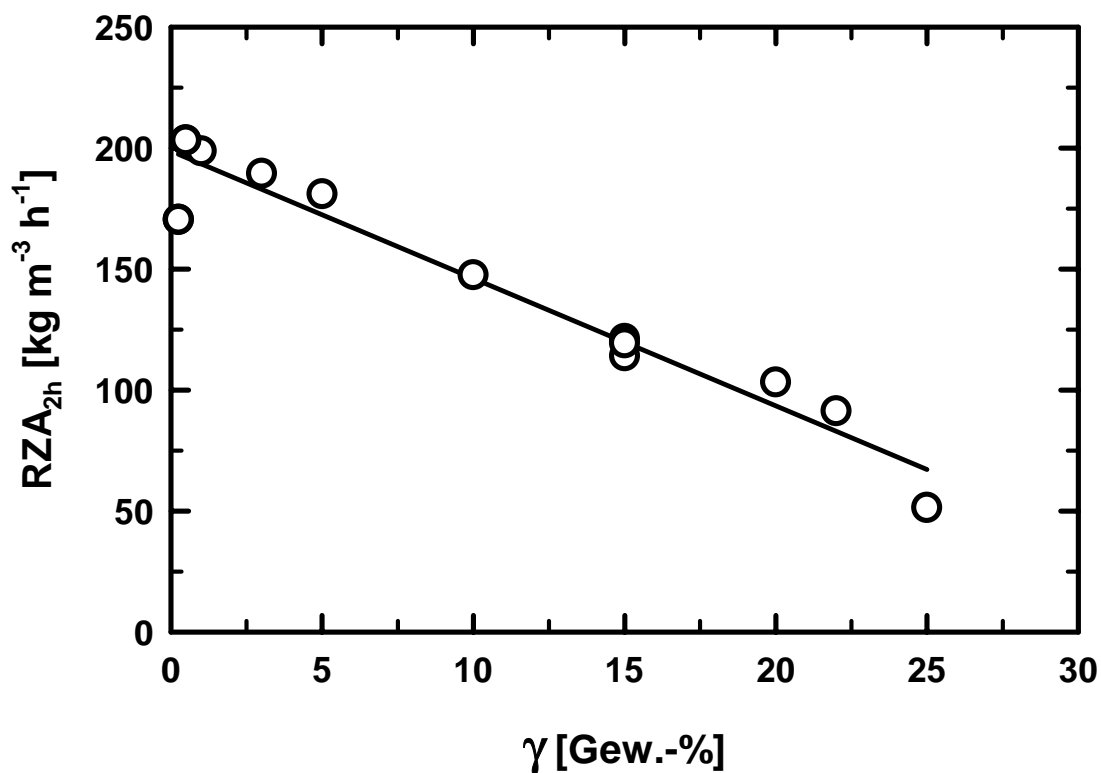


Abb. 5.7: Raum-Zeit-Ausbeuten der Reaktionen aus Tabelle 5.4 ($t = 2h$)

Tab. 5.5: Hydroformylierung von 1-Octen mit Lutensol ON 80

Versuch Nr.	γ [%]	R_0 [h ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]	Y (Aldehyde) [%]	n [%]
3	0	-	12	0,6	79
23	0,25	3200	769	95	51
24	0,5	2935	757	93	51
25	1	3200	756	95,5	52
26	3	3150	740	87	55
27	5	3009	722	83	58
28	8	2173	625	70	68
29	15	1126	523	55	69
30	20	1424	464	50	69
31	28	854	459	50	69

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, 500 ppm Rh (dmc²), P:Rh = 5:1, 353 K, 70 bar, $t = 3h$

Bei Verwendung des Tensids Lutensol ON 80 mit dem Katalysatorprecursor von dmc^2 (Tabelle 5.5) ergeben sich maximale Raum-Zeit-Ausbeuten bei 0,25 bis 1 % Massenanteile Tensid.

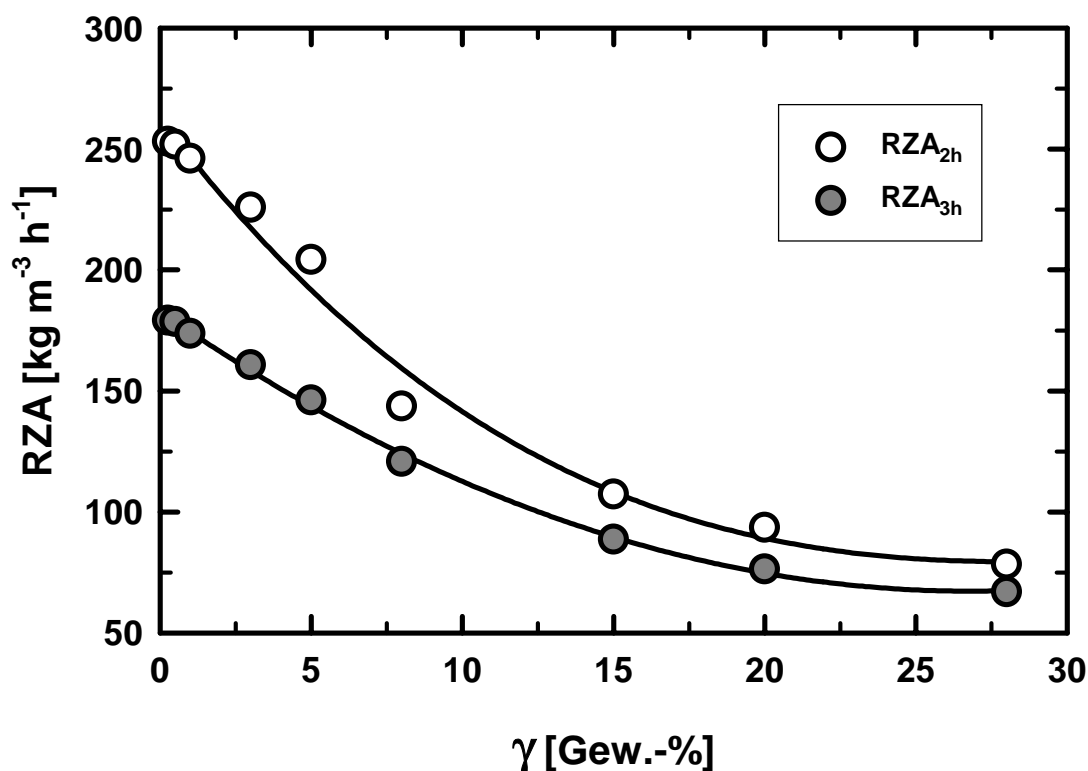


Abb. 5.8: Raum-Zeit-Ausbeuten der Reaktionen aus Tab. 5.5 ($t = 2\text{h}$ bzw. 3h)

Die mit diesem Reaktionssystem erhaltenen Raum-Zeit-Ausbeuten (Abb. 5.8) liegen bei niedrigen Tensidmassenanteilen um ca. 25 % höher als bei dem System mit Lutensol ON 70 und 100 ppm Rhodiumkatalysator (Heraeus).

Durch die große Wirkung geringster Tensidmengen auf die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen könnte diese auch für eine technische Anwendung interessant werden. Eine tensidreiche Mikroemulsion als Reaktionsmedium für organische Grundchemikalien dürfte sich in der Industrie nur schwer durchsetzen können, auch wenn es auf diesem Gebiet einige Patentanmeldungen gibt (Einiricerche 1990, RWE-DEA 1998). In den folgenden Kapiteln wird dennoch die Hydroformylierung in beiden Reaktionsmedien weiter untersucht.

5.6 Einfluß der Rührerdrehzahl

Um den Einfluß des Leistungseintrages auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erfassen, wurden Versuche unter Variation der Rührergeschwindigkeit durchgeführt. Abbildung 5.9 zeigt die Anfangsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Mikroemulsionen in Abhängigkeit von der Drehzahl des Rührers.

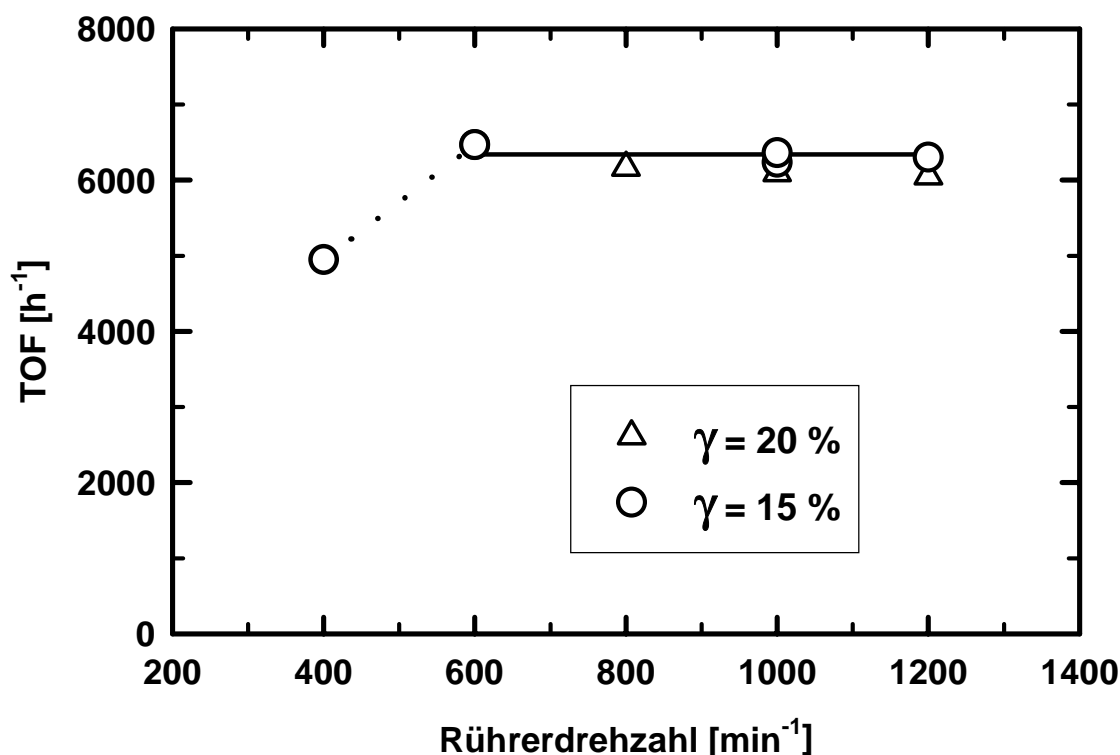


Abb. 5.9: Einfluß der Rührerdrehzahl (Versuche 32 bis 41)

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70

Ab einer Drehzahl von 600 U min^{-1} hat die Rührerdrehzahl keinen Einfluß mehr auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Dieses Ergebnis ist damit zu erklären, daß eine minimale Rührergeschwindigkeit erforderlich ist, um genügend Synthesegas in das Reaktionsgemisch einzubringen. Oberhalb 600 U min^{-1} bleibt die Geschwindigkeit der Hydroformylierung jedoch unverändert. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da eine stärkere Durchmischung der Mikroemulsion keine zusätzliche flüssig/flüssig-Grenzfläche schaffen dürfte.

Die entsprechenden Untersuchungen bei geringeren Tensidgehalten wurden mit Lutensol ON 80 und dem Rhodiumkatalysator von dmc² durchgeführt. Die Ergebnisse sind der Abbildung

5.10 zu entnehmen. Im Bereich von 1050 bis 1300 U min⁻¹ ist die Hydroformylierung von 1-Octen bei einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ Gew.-% unabhängig von der Rührerdrehzahl. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Verläufe der Ausbeute-Zeit-Kurven. Unterhalb 1000 U/min ist eine zunehmende Stoffübergangslimitierung denkbar. Eine eindeutige Ursache für das Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit bei 1500 U/min ist nicht ersichtlich. Denkbar wäre jedoch, daß durch die Bildung einer Trombe durch zu kräftiges Rühren die Güte der Durchmischung negativ beeinflusst wird.

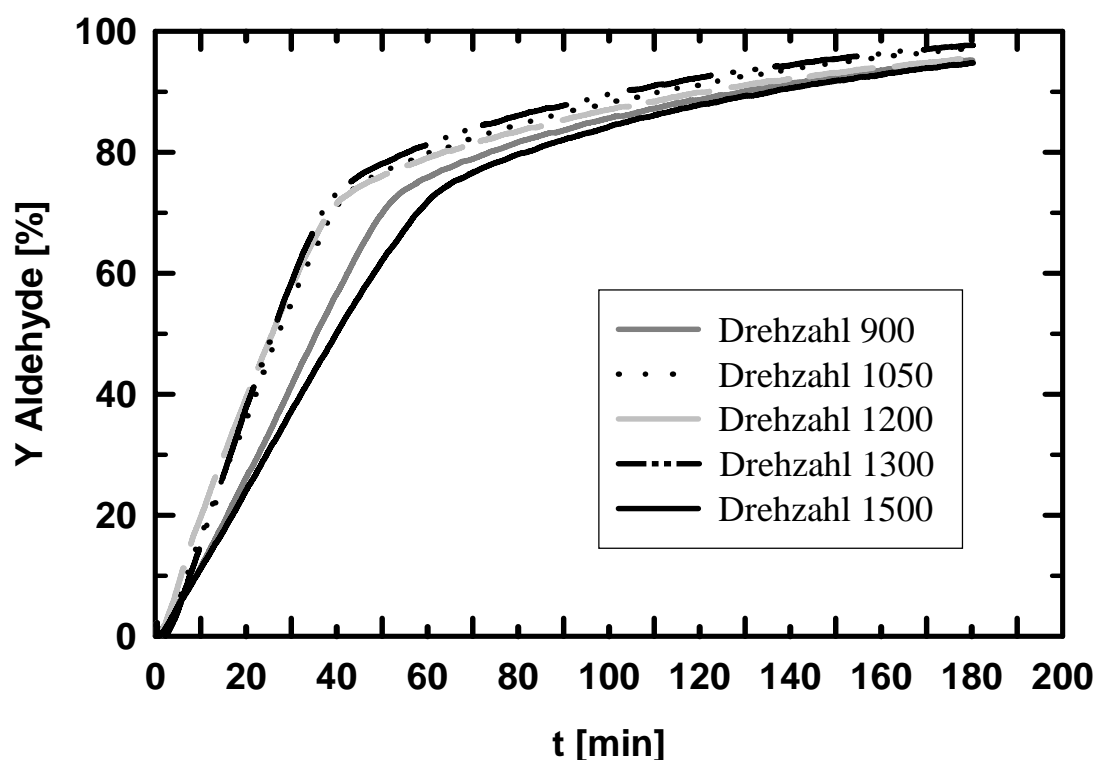


Abb. 5.10: Einfluß der Rührerdrehzahl bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60$ %, 500 ppm Rh (dmc²), P:Rh = 5:1, 353 K, 70 bar, Lutensol ON 80

5.7 Einfluß der Temperatur

Wie in Kapitel 5.5 bereits erwähnt, können über die Aktivierungsenergien der Reaktionen wichtige Anhaltspunkte zur Ermittlung des jeweils limitierenden Schrittes der Globalkinetik erhalten werden. Aus diesem Grund wurde die Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsionen, tensidarmen mizellaren Lösungen und in tensidfreien flüssig/flüssig-Dispersionen untersucht. Wie zu erwarten war, kann die Geschwindigkeit der

Aldehydbildung durch Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt werden. Allerdings wird dadurch auch die mit der Hydroformylierung konkurrierende Isomerisierung begünstigt, wodurch es zu einer Erniedrigung der Selektivität zum linearen Produkt kommt. In Abbildung 5.11 sind die Aldehydausbeute-Zeit-Diagramme, die aus der Druckabnahme im Gasreservoir berechnet wurden, für zwei Reaktionen in Mikroemulsionen bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Die Anfangsgeschwindigkeit der Hydroformylierung bei 393 K ist deutlich höher als die bei 373 K. Allerdings bewirkt die erhöhte Konzentration an gebildetem 2- und 3-Octen schon nach 10 min ein deutliches Abklingen der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus Tabelle 5.6 ist zu entnehmen, daß signifikante Mengen an 3-Octen erst ab einer Reaktionstemperatur von 373 K gebildet werden, welches wiederum erst ab 383 K zu 2-Propylhexanal hydroformyliert wird.

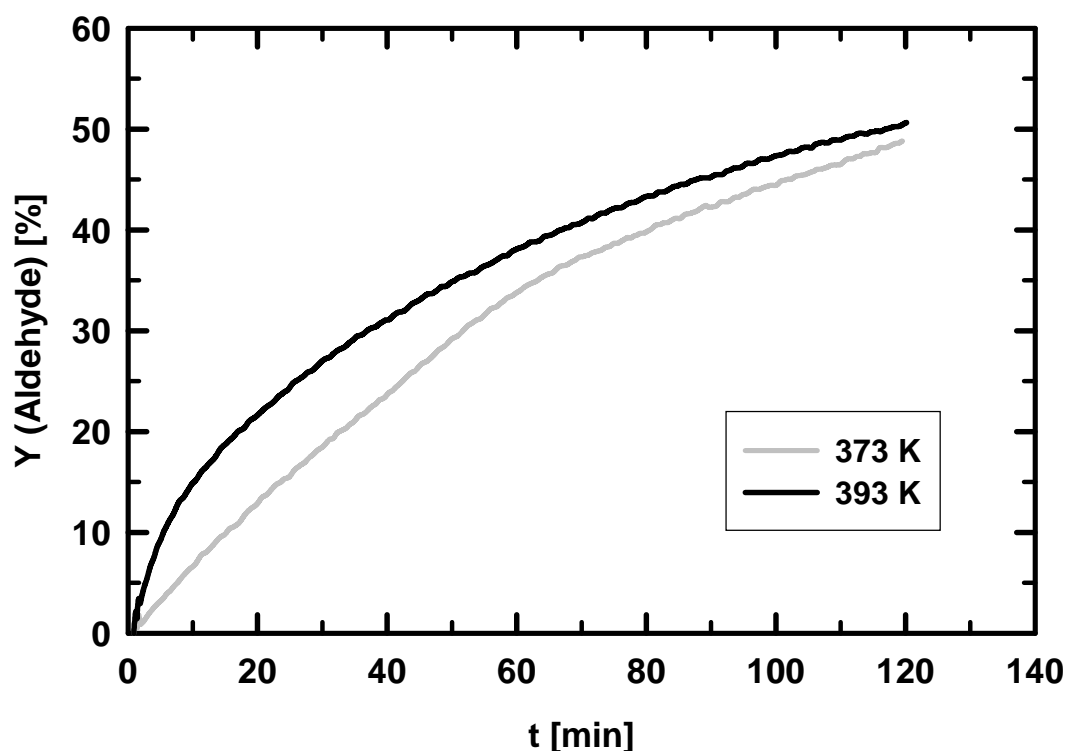


Abb. 5.11: Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung in Mikroemulsionen

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, Lutensol ON 70

Tab. 5.6: Einfluß der Temperatur auf die Hydroformylierung in Mikroemulsionen

Versuch	T	R ₀	TOF	Y (Aldehyde)	3-Octen	2-Octen	n
Nr.	[K]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
42	353	1828	1568	22,4	0,9	16,4	69
43	363	3661	2439	35,9	2,4	31,5	71
7	373	6360	3437	49,0	20,2	27,2	59
19	373	6698	3233	47,0	21,2	27,1	57
19a	373	6233	3469	49,6	19,8	27,2	59
44	383	10334	3533	55,4	24,7	15,1	47
45	393	24031	3811	50,6	27,5	16,6	43

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, Lutensol ON 70, t = 2h

Bei 353 und 363 K wird so gut wie keine Folgereaktion der Isomerisierungsprodukte beobachtet. Die Reaktionen bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 1$ Gew.-% sind erwartungsgemäß alle schneller als die vergleichbaren Umsetzungen in Mikroemulsionen. Dem entsprechend sind auch die Selektivitäten niedriger. Wie schon aus Abbildung 5.11 ersichtlich, gleichen sich auch hier bei längeren Reaktionszeiten die Ausbeuten einander an, so daß bei höheren Temperaturen lediglich der Anteil an internem Olefin im Produktgemisch, nicht jedoch die Ausbeute an Aldehyd höher ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt.

Tab. 5.7: Einfluß der Temperatur auf die Hydroformylierung bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Versuch	T	R ₀	TOF	Y (Aldehyde)	3-Octen	2-Octen	n
Nr.	[K]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
46	353	2831	3446	51,4	2,4	28,9	68
47	373	14320	5046	73,5	15,7	9,3	51
47a	373	14398	-	-	-	-	-
48	383	22721	4958	74,6	19,2	12,2	45

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 1\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, Lutensol ON 70, t = 2h

Mit den Anfangsgeschwindigkeiten lassen sich die Arrhenius-Diagramme darstellen (Abbildung 5.12).

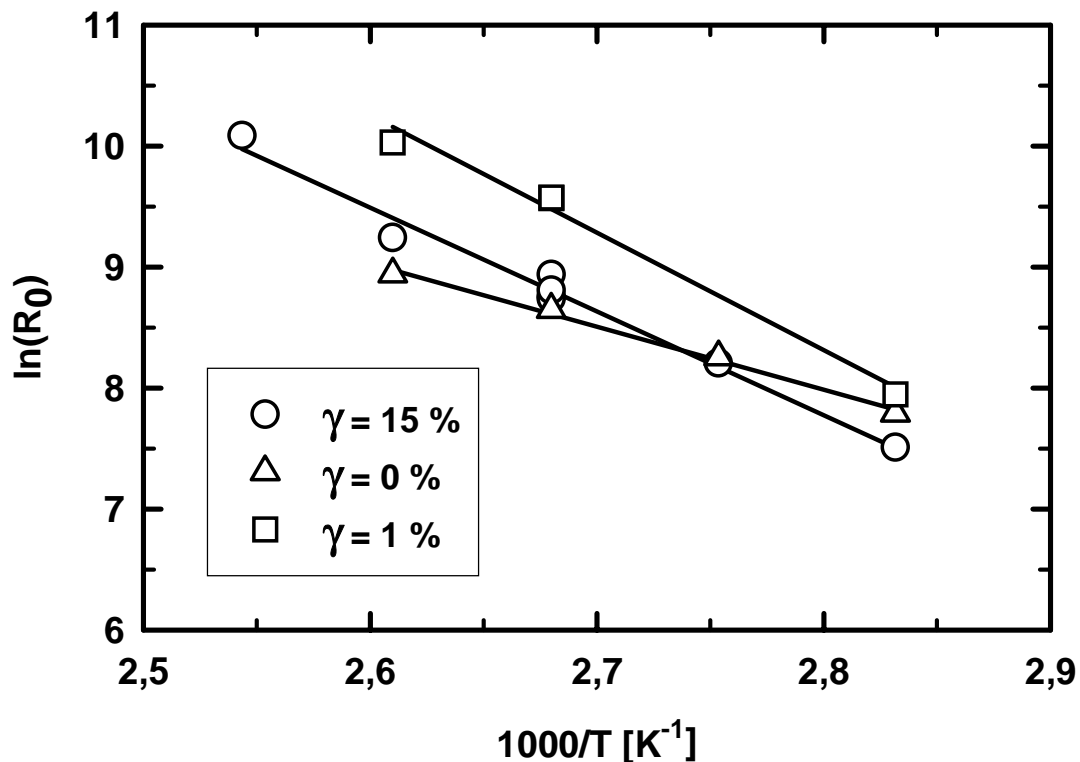


Abb. 5.12: Arrhenius-Diagramme der Reaktionen mit verschiedenen Tensidmassenanteilen

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, Lutensol ON 70

Da für diese Reaktion kein einfaches kinetisches Geschwindigkeitsgesetz zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zur Verfügung steht, wurden näherungsweise die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion für die Berechnung der Aktivierungsenergien verwendet. Dabei begeht man den Fehler, daß sich mit zunehmender Temperatur und konstanten Partialdrücken die Konzentrationen der beiden Gase in der Flüssigkeit verändern. Im relevanten Temperaturintervall (353 bis 393 K) nimmt die Löslichkeit beider Gase sowohl in Wasser (Jung 1971) als auch in Olefinen (Young 1990) zu. Bei einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in den Gaskonzentrationen würde gemäß

$$R_0 = k' \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2) \quad (5.7)$$

die Geschwindigkeitskonstante bei höheren Temperaturen nicht so stark zunehmen wie die Anfangsgeschwindigkeit. Demnach dürften die realen Aktivierungsenergien etwas niedriger liegen, als die in Tabelle 5.8 aufgeführten. Dennoch eignen sie sich zum Vergleich untereinander.

Wie aus Tabelle 5.8 hervorgeht, ergeben sich für die scheinbaren Aktivierungsenergien der Reaktionen mit Tensid weitaus höhere Werte als für die der Reaktion in tensidfreier flüssig/flüssig-Dispersion. Obwohl letztere nicht gerade die Größenordnung eines reinen Diffusionsvorganges widerspiegelt, kann im Vergleich zur etwa doppelt so hohen Aktivierungsenergie der Reaktionen in mizellaren Lösungen behauptet werden, daß bei der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Octen ohne Co-Solvens der Stoffübergang die Globalkinetik hauptsächlich kontrolliert (Herrmann 1993, Fell 1998). Dagegen ist die Aktivierungsenergie der Reaktion bei einem Tensidgehalt von 15 Gew.-% trotz erheblich niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit nur etwas kleiner als die der Reaktion bei einem γ von 1 Gew.-%. Von einer Stofftransportlimitierung als Ursache für das in Kapitel 5.5 beobachtete Abklingen der Geschwindigkeit bei höheren Tensidkonzentrationen kann demnach nicht gesprochen werden. Vielmehr liegt der Verdacht nahe, daß der Rhodiumkatalysator durch die Wechselwirkung mit dem in großen Mengen vorhandenen Tensid inaktiviert wird. Selbst die Hydroformylierung mit einem wenig aktiven Tensid/Rhodium-Katalysator liefert eine Aktivierungsenergie, die in der Größenordnung einer Reaktion liegt.

Tab.: 5.8: Scheinbare Aktivierungsenergien der Hydroformylierung von 1-Octen

γ [Gew.-%]	E_a [kJ mol ⁻¹]	Beschreibung
0	43	Octen/wäßrige Lösung
1	80	Octen in mizellarer Lösung
15	71	Octen in Mikroemulsion

In der Literatur wird für die tensidfreie zweiphasige Hydroformylierung von 1-Hexen eine Aktivierungsenergie von 79 kJ mol⁻¹ berichtet (van Vyve 1998), aber auch dort liegt die Aktivierungsenergie der gleichen Reaktion in inversen Mizellen um ca. 40 kJ mol⁻¹ höher. Weitere Werte für E_a in vergleichbaren zweiphasigen Reaktionsmedien sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Insgesamt zeigen die hier berechneten Aktivierungsenergien in mizellaren Systemen eine recht gute Übereinstimmung mit den Werten von Deshpande (1998) und Bischoff (2000), die die Hydroformylierung von Octen in vergleichbaren Reaktionsmedien untersuchten.

Tab.: 5.9: Aktivierungsenergien der ein- und zweiphasigen Hydroformylierung

Referenz	E_a [kJ mol ⁻¹]	Beschreibung	Katalysator
Deshpande 1998	65	Octen/wäßrige Ethanollösung	Rh/TPPTS
Borrmann 2000	106	Octen/Polyethylenglycol	Rh/Polyethylenglycolat
Borrmann 2000	94	Octen/wäßrige Lösung	Rh/Polyethylenglycolat
Bischoff 2000	60	Octen/wäßrige Lösung	Rh/amphiphiler Ligand
van Vyve 1998	117	Hexen/Mikroemulsion	Rh/TPPTS
Deshpande 1988	117	Hexen (homogen)	Rh/TPP
van Vyve 1998	79	Hexen/wäßrige Lösung	Rh/TPPTS

5.8 Einfluß der Katalysatorkonzentration

Der Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung wurde bei verschiedenen Tensidmassenanteilen untersucht. Dabei wurde das P:Rh-Verhältnis stets konstant gehalten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 5.13 graphisch dargestellt. Die genauen Werte der Geschwindigkeiten und Selektivitäten sind den Tabellen 5.10 bis 5.13 zu entnehmen.

Wie die Ergebnisse zeigen, durchläuft die Geschwindigkeit der Umsetzung von 1-Octen als Funktion der Rhodiumkonzentration unabhängig vom Tensidgehalt der Reaktionsmischung ein Maximum. Die Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Katalysatorkonzentration bis zu etwa 100 ppm. Bei der Reaktionsmischung mit einem Tensidmassenanteil von 15 Gew.-% liegt das Maximum bei 150 ppm Rhodium. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Reaktion bei einer Katalysatorkonzentration von 100 ppm (Versuch Nr. 7) nicht stofftransportlimitiert ist. Da eine Erhöhung der Rhodiumkonzentration eine (wenn auch kleine) Beschleunigung der Reaktion hervorruft, sollte die Kinetik einer Reaktionskontrolle unterliegen (van Vyve 1998). Die Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit bei weiter zunehmender Katalysatorkonzentration ist auf die Bildung von inaktiven dimeren Rhodiumspezies zurückzuführen. Aus der Literatur (Chan 1983, Evans 1968) ist bekannt, daß der homogene Katalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ zum carbonylverbrückten Dimer, **2**, umgewandelt werden kann. Selbst die Bildung von Trimerspezies, **3**, durch thermische Zersetzung von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ in Abwesenheit von Synthesegas wurde beobachtet (van Leeuwen 2000, Billig 1980). Vergleichbare Spezies könnten bei Verwendung des wasserlöslichen Katalysators $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ gebildet werden.

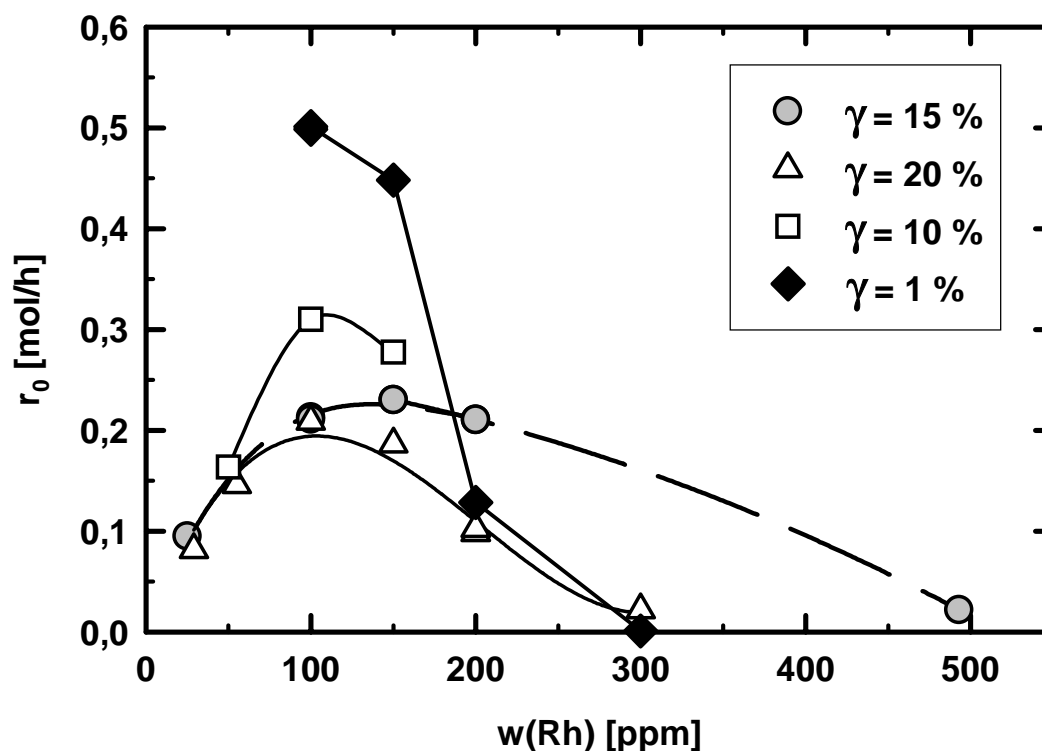
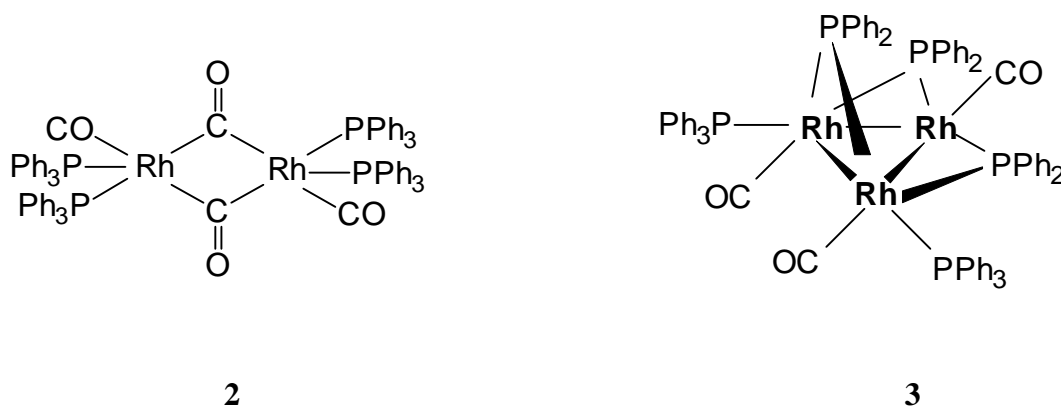


Abb. 5.13: Einfluß der Rhodiumkonzentration in verschiedenen Reaktionsmedien

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, P:Rh = 10:1 (Heraeus), 70 bar, Lutensol ON 70



Auch Borrmann (1998) beobachtete bei der Hydroformylierung von Diisobutylen mit Rhodiumtripolyethylenglycolat als Katalysator, daß ab einer Rhodiumkonzentration von 250 ppm die Geschwindigkeit der Reaktion wieder abnimmt. Im Gegensatz zu Royo (1982), der einen ähnlichen Trend bei der homogenen Hydroformylierung von 1-Hepten beobachtete und die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf die erhöhte Konzentration des Rhodiums,

sondern auf die des Liganden TPP zurückführt, geht Borrmann auch von einer Aggregation des Rhodiumkatalysators aus.

Tab. 5.10: Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Hydroformylierung ($\gamma_0 = 20 \%$)

Versuch	w(Rh)	Octen/Rh	r_0	Y (Aldehyde)	Y (2-Octen)	Y (3-Octen)	n
Nr.	[ppm]	[mol/mol]	[mol h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
53	29	47418	0,082	38	43,4	4,1	71
54	55	25388	0,146	44	40,3	10,3	69
20	100	13975	0,209	46	34,6	14,6	64
55	150	9402	0,187	46	33,0	17,9	62
56	200	6974	0,103	15	14,5	0,2	73
56a	200	6958	0,099	15	17,0	0,4	73
57	300	4671	0,022	8	5,2	0,0	74

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, P:Rh = 10:1 (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Tab. 5.11: Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Hydroformylierung ($\gamma_0 = 15 \%$)

Versuch	w(Rh)	Octen/Rh	r_0	Y (Aldehyde)	Y (2-Octen)	Y (3-Octen)	n
Nr.	[ppm]	[mol/mol]	[mol h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
49	25	55890	0,095	37	47,0	6,7	70
7	100	14451	0,211	49	20,2	27,2	59
50	150	9322	0,230	44	38,7	12,4	66
51	200	6886	0,211	30	36,6	2,7	73
52	493	2832	0,022	5	2,6	0,0	75

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, P:Rh = 10:1 (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Tab. 5.12: Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Hydroformylierung ($\gamma_0 = 10 \%$)

Versuch	w(Rh)	Octen/Rh	r_0	Y (Aldehyde)	Y (2-Octen)	Y (3-Octen)	n
Nr.	[ppm]	[mol/mol]	[mol h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
58	50	25184	0,164	57	20,8	18,8	59
18	100	13859	0,310	60	16,3	20,7	53
59	150	9289	0,278	53	24,5	19,5	59

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, P:Rh = 10:1 (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Der Einfluß der Rhodiumkonzentration ist nach Cornils (1998) stark vom pH-Wert der wäßrigen Lösung abhängig. So wird berichtet, daß die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Octen bei pH 10 erster Ordnung in der Katalysatorkonzentration ist, während sie im neutralen Bereich analog Abbildung 5.13 durch ein Maximum läuft. Eine Abhängigkeit erster Ordnung ist hier nur für niedrige Rhodiumkonzentrationen bei Reaktionen mit einem γ von 10 bzw. 20 Gew.-% erkennbar (Tab. 5.14). Eine Erhöhung der Rhodiumkonzentration um den Faktor 1,8, ausgedrückt durch ein niedrigeres Octen/Rhodium-Verhältnis, erhöht die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion um denselben Faktor.

Tab. 5.13: Einfluß der Rhodiumkonzentration auf die Hydroformylierung ($\gamma_0 = 1$ Gew.-%)

Versuch Nr.	w(Rh) [ppm]	Octen/Rh [mol/mol]	r_0 [mol h ⁻¹]	Y (Aldehyde) [%]	Y (2-Octen) [%]	Y (3-Octen) [%]	n [%]
15	100	13752	0,499	73	9,3	15,8	51
15a	100	13793	0,501	-	-	-	-
60	150	9219	0,448	54,8	24,9	16,5	63
61	200	6747	0,128	-	-	-	-
62	300	4614	0,001	-	-	-	-
63	493	2794	-	0,8	0,6	0,0	79

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60$ %, P:Rh = 10:1 (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Tab. 5.14: Einfluß der Rhodiumkonzentration bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen

Versuch Nr.	γ_0 [Gew.-%]	Octen/Rh [molar]	r_0 [mol/h]	Versuch Nr.	γ_0 [Gew.-%]	Octen/Rh [molar]	r_0 [mol/h]
53	20	47418	0,082	58	10	25184	0,164
54	20	25388	0,146	18	10	13859	0,310
Faktor:		1,87	1,78	Faktor:		1,82	1,89

5.9 Einfluß des Ligand/Rhodium-Verhältnisses

Einen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik der Hydroformylierung hat nicht nur die Konzentration des Rhodiumkatalysators, sondern auch das molare Ligand/Rhodium-Verhältnis. So ist bekannt (Wiebus 1994), daß sich im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren das n:iso-Verhältnis der Produkte über das Phosphor/Rhodium-Verhältnis einstellen läßt. Die Ergebnisse

zu den Versuchen bei konstanter Rhodiumkonzentration und mit variierendem P:Rh-Verhältnis sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

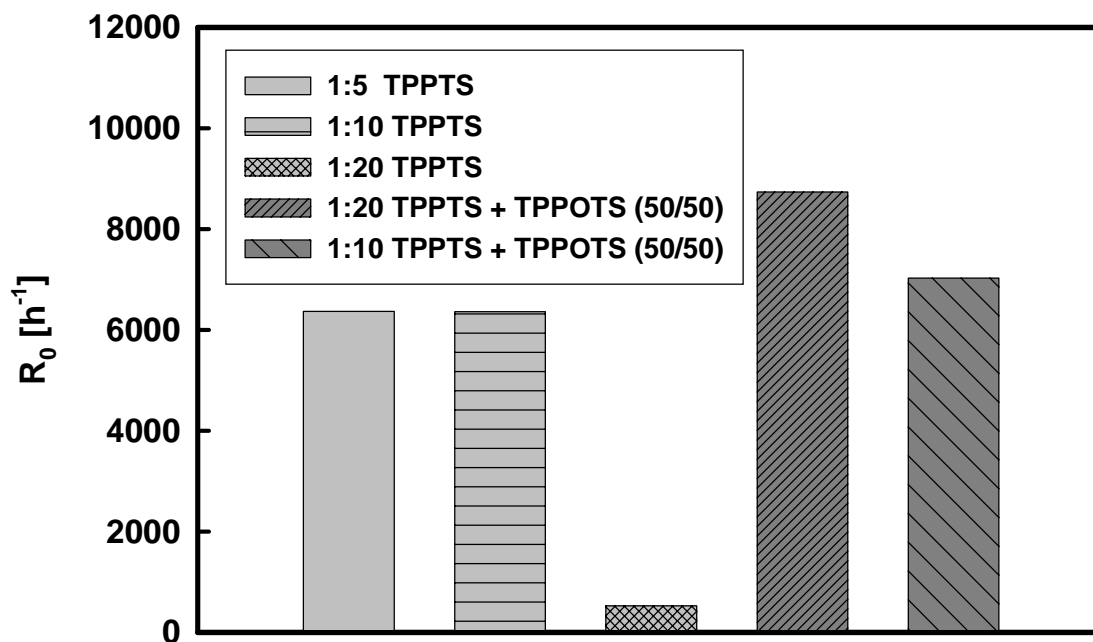


Abb. 5.14: Einfluß des Rhodium/Phosphor-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60$ %, $\gamma_0 = 15$ %, 100 ppm Rh (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Eine Veränderung des Rhodium/Ligand-Verhältnisses von 1:5 auf 1:10 führt kaum eine Änderung der Geschwindigkeit der Aldehydbildung herbei. Wie aus Tabelle 5.15 zu entnehmen ist, bleibt auch die Selektivität bezüglich des linearen Produktes unberührt. Eine weitere Verdopplung des Rhodium/Phosphin-Verhältnisses auf 1:20 bringt jedoch einen dramatischen Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich. Prinzipiell können zwei Effekte für diese Beobachtung verantwortlich sein.

- Durch die Erhöhung der Salzkonzentration in der Mikroemulsion kommt es zu einer Veränderung der Wechselwirkungen zwischen Wasser, Tensid und Elektrolyt (Shinoda 1970). Eine mögliche Folge dieser Wechselwirkungen kann das Aussalzen des Tensids durch die erhöhte Polarität der wäßrigen Phase sein. Obwohl Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden weniger empfindlich auf die Gegenwart von Elektrolyten reagieren als solche mit ionischen Amphiphilen (Schomäcker 1992), wäre es jedoch denkbar, daß eine Veränderung der hydrodynamischen Eigenschaften die Geschwindigkeit der Hydroformylierung negativ beeinflusst.

- Durch die erhöhte Ligandkonzentration werden die Koordinationsstellen des Rhodiumkomplexes blockiert, wodurch es zu einer Behinderung der Anlagerung des Olefins kommt. In Folge dessen nimmt die Geschwindigkeit der Hydroformylierung ab. Eine verstärkte sterische Hinderung am Zentralatom bei hohem Ligandüberschuß ist auch der Grund für die bessere *n:iso*-Selektivität zugunsten des linearen Produktes.

Zur Klärung dieser Frage wurde ein weiterer Versuch bei einem P:Rh-Verhältnis von 1:20 durchgeführt (Versuch Nr. 67). Im Gegensatz zu Versuch Nr. 66 bestand die Hälfte der eingesetzten Phosphorverbindung jedoch aus TPPOTS, welches durch Oxidation von TPPTS mit Wasserstoffperoxid hergestellt wurde. Da TPPOTS ein wesentlich geringeres Koordinationvermögen aufweist als TPPTS, beträgt das effektive Ligand/Rhodium-Verhältnis 1:10. Gleichzeitig enthält die Reaktionsmischung die gleiche Elektrolytkonzentration, so daß sich auch hier ein Einfluß der Tensid-Wasser-Salz-Wechselwirkung auf die Reaktion bemerkbar machen sollte. Das Ergebnis dieser Untersuchung (Tabelle 5.15) zeigt jedoch, daß der Salzgehalt nicht für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich ist. Die Umsatzrate von 1-Octen ist im Vergleich zur Reaktion mit Rh:P = 1:10 (Versuch Nr. 7) sogar höher. Auch die vergleichbaren Versuche Nr. 64 und Nr. 65 zeigen, daß die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung bei Zugabe von TPPOTS und unter Konstanzhaltung des effektiven Rhodium/Ligand-Verhältnisses, zunimmt. Ein besonderer Effekt auf die Selektivität bezüglich des linearen Aldehyds ist durch Veränderung des Rhodium/Ligand-Verhältnisses nicht zu erzielen. Auch die Verwendung von TPPOTS bringt keine merkliche Verbesserung der Selektivität mit sich. Wie bei allen Versuchen, so gilt auch hier: je höher die Reaktionsgeschwindigkeit, desto niedriger die Selektivität.

Tab. 5.15: Einfluß der Rhodium/TPPTS-Verhältnisses auf die Hydroformylierung

Versuch Nr.	P:Rh	R ₀ [h ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]	Y(Aldehyde) [%]	3-Octen [%]	2-Octen [%]	n
64	5:1	6362	3678	52	18,4	25,7	60
7	10:1	6360	3437	49,0	20,2	27,2	59
65	10:1 ^{a)}	7027	3729	53	18,3	25	60
66	20:1	523	459	6,5	0,0	3,2	75
67	20:1 ^{a)}	8734	3663	53	21,6	20,2	55

a) 50 % TPPTS, 50 % TPPOTS

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

5.10 Druckeinflüsse

Einen besonders starken Einfluß auf die Kinetik der Hydroformylierung hat der Synthesegasdruck. Wie bereits in Kapitel 5.8 erwähnt wurde, kann der Partialdruck einer Gaskomponente beispielsweise die Konzentration katalytisch-aktiver Rhodiumzentren bestimmen und somit Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung nehmen. Hauptsächlich wird ein zunehmender Gesamtdruck die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch über die ansteigenden Konzentrationen der gelösten Gase beeinflussen. In Abbildung 5.15 ist die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von dem Gesamtdruck für verschiedene Gaszusammensetzungen dargestellt.

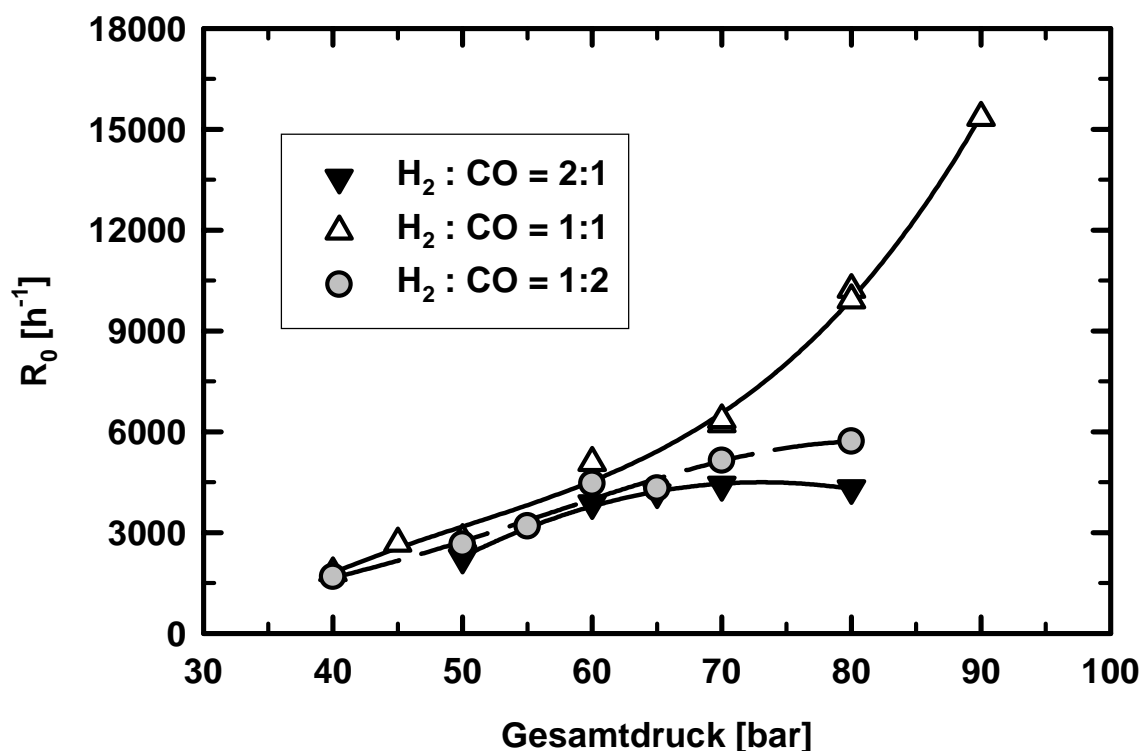


Abb. 5.15: Einfluß des Gesamtdruckes und der Zusammensetzung des Synthesegases

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70

Die Hydroformylierung von 1-Octen kann durch Erhöhung des Gesamtdruckes beschleunigt werden. Die unterschiedliche Zusammensetzung des Synthesegases wirkt sich ab einem Gesamtdruck von ca. 70 bar auf die Kinetik der Reaktion aus. Noch deutlicher werden die Unterschiede bei einem Reaktionsdruck von 80 bar. Während die Reaktion mit einem H_2 :CO-

Verhältnis von 1:1 überproportional beschleunigt wird, bewirkt ein Überschuß einer Gaskomponente eine nur mäßige Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei steigendem Reaktionsdruck. Die nachlassende Beschleunigung ist mit einem $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1 ausgeprägter als mit überschüssigem Kohlenmonoxid. Dies ist erstaunlich, da bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung meist eine Inhibierung bei höheren CO -Partialdrücken beobachtet wird (Purwanto 1995, Deshpande 1996, Bhanage 1997). Darüber hinaus gilt im Katalysezyklus der Hydroformylierung (vgl. Schema 1.6 in Kap. 1.2.1) die oxidative Addition von Wasserstoff als geschwindigkeitsbestimmend, so daß meist eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffkonzentration nach erster Ordnung beobachtet wird.

Die Isomerisierung spielt unter den Reaktionsbedingungen eine erhebliche Rolle. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden beträgt die Ausbeute an 2-Octen bei Reaktionen mit niedrigem Synthesegasdruck ca. 60 %. Die Zusammensetzung des Synthesegases scheint keinen Einfluß auf Geschwindigkeit der Isomerisierung zu haben. Mit zunehmendem Druck wird auch das interne Olefin zu Aldehyden umgesetzt, was sich am abnehmenden *n:iso*-Verhältnis erkennen läßt.

Tab. 5.16: Einfluß des Gasdruckes auf die Hydroformylierung ($p(CO):p(H_2) = 1:1$)

Versuch	p	R_0	TOF	Y (Aldehyde)	Y (3-Octen)	Y (2-Octen)	n
Nr.	[bar]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
68	40	1806	1152	17,1	8,7	60,6	71
69	45	2685	1433	22,9	12,6	57,5	70
70	50	2794	1552	24,0	16,2	54,6	67
71	60	5084	2707	41,0	20,4	35,1	61
7	70	6360	3437	49,0	20,2	27,2	59
72	80	10233	4566	65,6	17,3	14,3	54
73	90	15350	-	-	-	-	-

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60$ %, $\gamma_0 = 15$ %, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Tab. 5.17: Einfluß des Gasdruckes auf die Hydroformylierung ($p(\text{CO}):p(\text{H}_2) = 2:1$)

Versuch	$p(\text{CO})$	$p(\text{H}_2)$	R_0	TOF	Y (Aldehyde)	Y (3-Octen)	Y (2-Octen)	n
Nr.	[bar]	[bar]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
74	26,7	13,3	1696	981	15,7	11,4	62,9	70
75	33,3	16,7	2657	1536	24,6	10,2	57,5	70
76	36,7	18,3	3190	1170	26,6	13,8	54,3	68
77	40	20	4466	2385	37,5	16,1	42,5	66
78	43,3	21,7	4318	2306	34,8	19,2	42,2	63
79	46,7	23,3	5152	2654	39,7	20,3	35,4	61
80	53,3	26,7	5718	3282	44,9	22,4	30,1	61

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Tab. 5.18: Einfluß des Gasdruckes auf die Hydroformylierung ($p(\text{CO}):p(\text{H}_2) = 1:2$)

Versuch	$p(\text{CO})$	$p(\text{H}_2)$	R_0	TOF	Y (Aldehyde)	Y (3-Octen)	Y (2-Octen)	n
Nr.	[bar]	[bar]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]	[%]	[%]	[%]
81	17,6	32,4	2253	1233	17,9	9,8	57,2	72
82	21,1	38,9	3865	1764	27,0	12,0	54,0	70
83	22,8	42,2	4191	1989	31,4	15,3	48,9	68
84	24,6	45,4	4414	1853	26,7	21,8	47,7	62
112	26,7	53,3	4318	1220	21,0	0,0	30	74

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

Um den Einfluß der Gaszusammensetzung genauer zu untersuchen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Partialdrücken einer Komponente unter Konstanthaltung des Partialdruckes der jeweils anderen Komponente durchgeführt (Abbildung 5.16). Auch hier wird die Reaktion bei Erhöhung des CO-Partialdruckes stärker beschleunigt als bei entsprechender Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes. Ein ähnlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck wird von Deshpande et al. (1997) berichtet. Bei ihrer Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Octen im zweiphasigen Medium stellten Deshpande et al. fest, daß eine CO-Inhibierung nur bei höheren pH-Werten (pH 10) der wäßrigen Lösung auftritt. In neutralem Medium (pH 7) dagegen steigt die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung mit zunehmendem CO-Partialdruck im selben Druckbereich an.

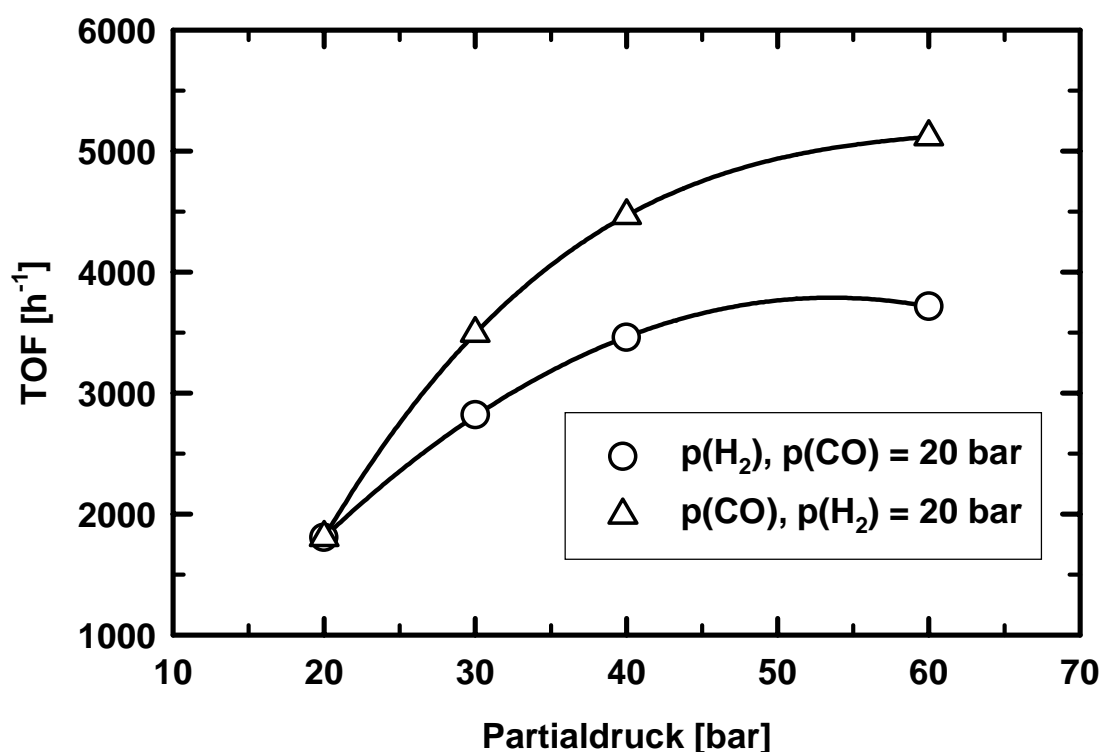


Abb. 5.16: Einfluß des Gesamtdruckes und der Zusammensetzung des Synthesegases

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70

Tab. 5.19: Einfluß der Partialdrücke auf die Hydroformylierung

Versuch	p(CO) [bar]	p(H ₂) [bar]	R ₀ [h ⁻¹]	TOF [h ⁻¹]	Y (Aldehyde) [%]	Y (3-Octen) [%]	Y (2-Octen) [%]	n
68	20	20	1806	1152	17,1	8,7	60,6	71
85	30	20	3493	2011	30,9	16,5	48,6	66
86	40	20	4466	2385	37,5	16,1	42,5	66
87	60	20	5118	2396	37,6	19,1	39,0	65
88	20	30	2818	1503	22,8	11,9	57,5	70
89	20	40	3459	1588	26,5	7,6	43,9	72
90	20	60	3716	1527	24,6	9,1	51,6	72

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

5.11 Einfluß des Octengehaltes in der organischen Phase

Um die Reaktionsmischung bei steigender Ausbeute an Aldehyd nachzustellen, wurden Mischungen mit verschiedenen Anteilen an 1-Octen in der organischen Phase hergestellt. Dabei wurde bei konstantem Ölgehalt α der Mikroemulsion das Edukt mit 1-Nonanal verdünnt und die Anfangsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung ermittelt (Abbildung 5.17).

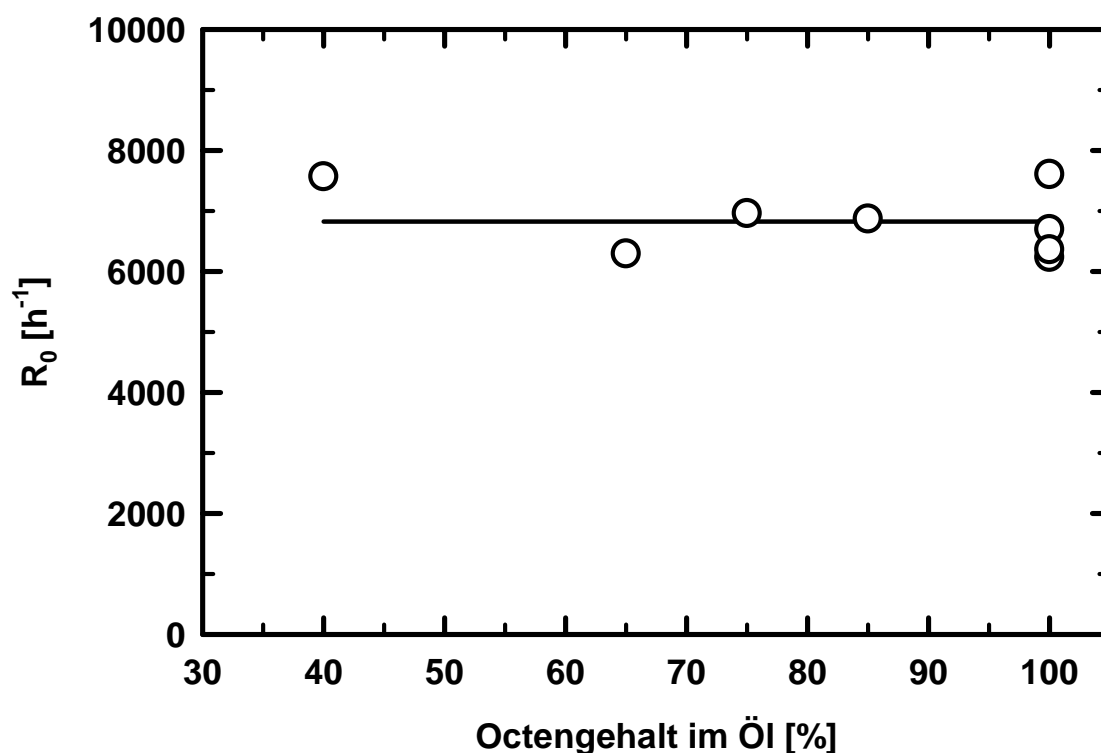


Abb. 5.17: Einfluß des Octengehaltes in der organischen Phase auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Die in Abhängigkeit von der Octenkonzentration gemessenen Geschwindigkeiten sind - im Gegensatz zu denen aus dem zeitlichen Reaktionsverlauf erhaltenen - frei vom Einfluß interner Olefine. Wie jedoch der Abbildung entnommen werden kann, hat der Octengehalt in der organischen Phase unter diesen Bedingungen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Aldehydbildung. Scheinbar ist bei einem Ölanteil $\alpha = 60 \%$ und einem Octengehalt im Öl von 40 % das Edukt noch immer in einem solch hohen Überschuß im Vergleich zum Rhodium vorhanden, daß die durch Abspaltung des Produktes freiwerdende Koordinationsstelle am

Katalysator schnell genug wiederbesetzt werden kann. Die in Tabelle 5.20 angegebenen Octen/Rhodium-Verhältnisse haben demnach keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Octen.

Tab. 5.20: Einfluß des Octengehaltes in der organischen Phase

Versuch	w(Octen) ^{a)}	Octen/Rh	R ₀	TOF	Y(Aldehyde)
Nr.	[%]	[molar]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[%]
7	100	14451	6360	3437	49
91	85	11669	6871	-	-
92	75	10289	6959	2788	54
93	65	8925	6294	2242	49,7
94	40	8239	7566	3023	40,8

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

5.12 Verwendung anderer höherer Olefine

Neben 1-Octen sind auch andere C₈-Olefine bzw. die höheren Homologen 1-Dodecen oder 1-Tetradecen interessant für die Hydroformylierung. Um zu überprüfen, in wie weit das Reaktionssystem auch auf diese Olefine übertragbar ist, wurden Versuche unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bei Tensidkonzentrationen von $\gamma = 1\%$ bzw. $\gamma = 15\%$ durchgeführt. Im Gegensatz zu den höheren und terminalen α -Olefinen reagierten die isomeren C₈-Alkene Cycloocten und 2-Octen kaum zu den entsprechenden Aldehyden. Diisobutylen, ein stark verzweigtes und daher relativ unreaktives Olefin, konnte nicht einmal unter drastischeren Bedingungen (393 K, 80 bar) zum Aldehyd umgesetzt werden. Die Reaktion mit 2-Octen, eingesetzt als Mischung aus *cis*- und *trans*-Olefin, ergab zwar eine Ausbeute von ca. 14 %, jedoch ist auch hier die Isomerisierung schneller als die Hydroformylierung (Tabelle 5.21). Des weiteren ist ein cyclisches Olefin, obwohl es eine interne Doppelbindung besitzt, reaktiver als das verzweigte Diisobutylen mit endständiger Doppelbindung.

Tab. 5.21: Hydroformylierung verschiedener höherer Olefine

Nr.	Olefin	Olefin/Rh [mol/mol]	TOF [h ⁻¹]	Aldehyde gesamt [%]	verzweigte Aldehyde ^{b)} . [%]	3-Olefin [%]	2-Olefin [%]
95	2-Octen	13036	881	13,5	1,6	23,1	61,2
96	Cycloocten	14194	597	5,0	-	-	-
97	Diisobutylen ^{a)}	13803	-	1,5	-	-	-
113	1-Octen ^{a)}	13752 ^{d)}	4245	68,9	15,4	17,8	10,6
15	1-Octen ^{c)}	13752	5046	71,6	9,6	15,8	9,3
98	1-Dodecen ^{c)}	8856	2356	55,1	2,5	-	22,9
99	1-Tetradecen ^{c)}	7536	2434	64,4	4,8	-	14,3

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$ $\gamma = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2h

a) 393 K, 80 bar

b) Produkte der 2- und 3-Olefine

c) $\gamma = 1$ Gew.-%

d) Anfangsgeschwindigkeit $R_0 = 33558 \text{ h}^{-1}$

Der Abbildung 5.18 ist zu entnehmen, daß sich 1-Dodecen und 1-Tetradecen mit sehr guten Anfangsgeschwindigkeiten zu den entsprechenden Aldehyden umsetzen lassen. Vergleicht man die Löslichkeit von Olefinen in Wasser (Wachsen 1998), so müßte man für den Fall, daß die Reaktion in der wäßrigen Katalysatorphase stattfindet, in der Reihe Octen bis Tetradecen eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit beobachten. Jedoch ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von 1-Tetradecen am höchsten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Reaktion nicht im Kern der wäßrigen Phase stattfindet, sondern an der flüssig/flüssig-Phasengrenzfläche. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen von 1-Octen und 1-Dodecen sind annähernd gleich, obwohl das molare Edukt/Katalysator-Verhältnis im Falle des höheren Homologen niedriger ist. Somit kann das niedrigere Olefin/Rhodium-Verhältnis nicht zur Erklärung der ungewöhnlich hohen Umsetzungsgeschwindigkeit von 1-Tetradecen herangezogen werden.

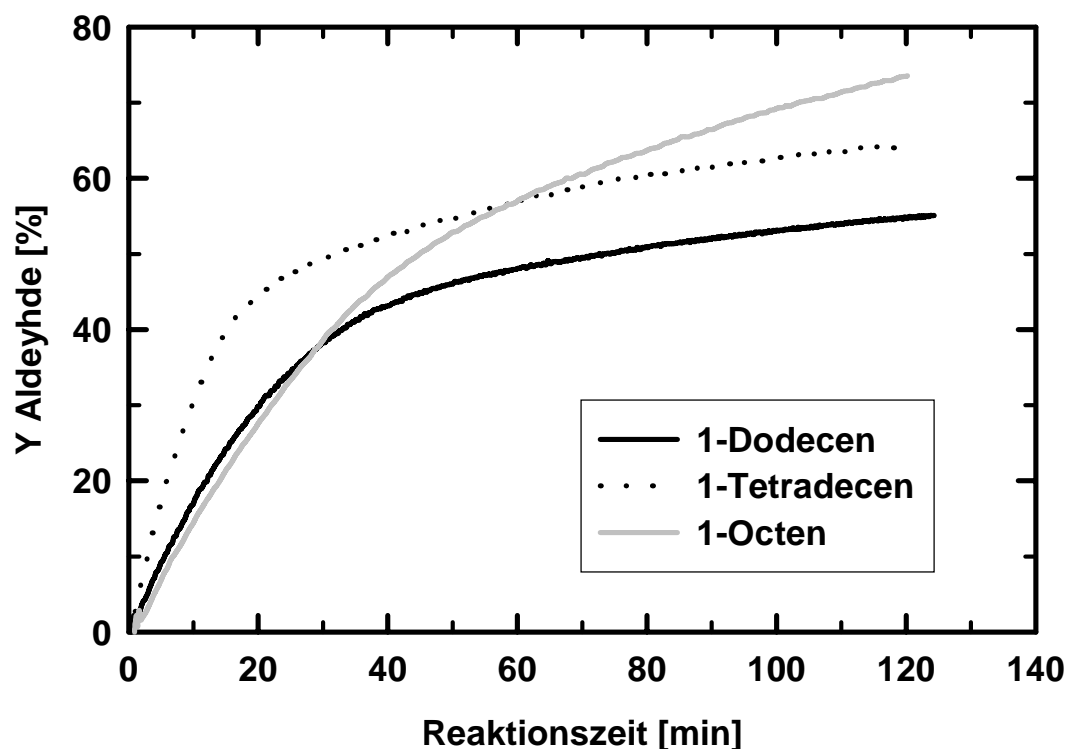


Abb. 5.18: Hydroformylierung höherer Olefine

Reaktionsbedingungen: $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 373 K, Lutensol ON 70

5.13 Katalysatorrecycling und -aktivität

Ein wichtiger Aspekt in der industriellen homogenen Katalyse ist die Güte der Abtrennung und Wiederverwendung des teuren Rhodiumkatalysators, insbesondere dann, wenn es um die Herstellung von Industriechemikalien geht. Je nach Edelmetallpreis und unter der Annahme, daß das Rhodium nur über den Produktstrom ausgetragen wird, variieren die Angaben über die maximal zulässigen Rhodiumverluste zwischen 0,1 und 0,3 ppm (van Leeuwen 2000). Die hohen Anforderungen an die Wiederverwendbarkeit des Rhodiumkatalysators erklären, warum sich bislang kein zweiphasiger Oxo-Prozeß mit Tensiden als Hilfsstoffe oder anderen Lösungsvermittlern in der Industrie durchsetzen konnte. Versuche zum Recycling der Katalysatorlösung wurden bei verschiedenen Tensid- und Rhodiumkonzentrationen durchgeführt. Des weiteren wurde die organische Produktphase auf ihren Rhodiumgehalt untersucht.

Reaktionen, die in Mikroemulsionen durchgeführt wurden ($\gamma = 15$ Gew.-%), sind allein wegen ihres hohen Tensidgehaltes und der relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit nicht für eine industrielle Anwendung interessant. Bei Verwendung von Lutensol ON 70 als Lösungsvermittler und einer Reaktionstemperatur von 373 K liegt das Reaktionsgemisch als $\bar{2}$ Mikroemulsion vor. Die Abtrennung des Katalysators kann also nur über eine durch Abkühlung ausgelöste Phasenumkehr der Mikroemulsion erfolgen. Dabei geht das Tensid in die wässrige Phase über und die organische Phase wird freigegeben. Ein Nachteil ist jedoch, daß die Abkühlung der Mikroemulsion nicht abrupt und unter starker Rühreinwirkung erfolgen darf, da sonst die Auftrennung der Phasen nicht vollständig erfolgt und Tensid in der organischen Phase verbleibt. Vielmehr ist eine langsames und gleichmäßiges Herunterkühlen die Voraussetzung für eine klare organische Phase, was sich im industriellen Maßstab nur schwer realisieren lassen wird. Die Temperatur, bei der die Umkehrung der Phasen, d.h. die Auftrennung der Reaktionsmischung in eine O/W-Mikroemulsion und eine organische Überschußphase, erfolgt, sollte möglichst hoch sein, um eine kinetische Hemmung zu vermeiden. Ein weiteres Problem stellt die Rückführung der stark tensidhaltigen und daher viskosen Katalysatorlösung in den Reaktor dar. Auch hier sind höhere Temperaturen für ein verbessertes Fließverhalten der Katalysatorlösung von Vorteil. Tabelle 5.22 zeigt eine Übersicht über den bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsionen verzeichneten Rhodiumverlust bei Verwendung verschiedener Amphiphile und einem Tensidgehalt von $\gamma = 15$ Gew.-%. Die Nachweisgrenze betrug 0,1 ppm.

Tab. 5.22: Rhodiumaustrag in die organische Phase

Versuch Nr.	Tensid	w(Rh) [ppm]
6	Lutensol ON 50	3,4
7	Lutensol ON 70	1,5
19	Lutensol ON 70	1,0
19a	Lutensol ON 70	0,0
34	Lutensol ON 70 ^{a)}	0,2
8	Lutensol ON 80	2,5
9	Lutensol ON 110 ^{b)}	-

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60$ %, $\gamma_0 = 15$ %, 373 K, 70 bar, t = 2 h

a) Rührgeschwindigkeit 1200 min⁻¹

b) keine eindeutige Phasentrennung

Das Experiment mit der höchsten Anfangsgeschwindigkeit (Versuch Nr. 6) bei Erprobung der verschiedenen Tenside (s. Kap. 5.4) zeigt gleichzeitig den höchsten Rhodiumaustrag. Der Grund hierfür dürfte der höhere Alkoholgehalt sein sowie die Tatsache, daß es sich bei Lutensol ON 50 um ein recht hydrophobes Tensid handelt. Jedenfalls kann bei einer Rhodiumkonzentration von 3,5 ppm nicht geschlußfolgert werden, daß die Reaktion in der organischen Phase der Grund für die höhere Reaktionsgeschwindigkeit ist. Üblicherweise war die Produktphase aller Versuche trotz des hohen Tensidgehaltes der Reaktionsmischung sehr klar. Auch die Analyse der organischen Phase mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab vor allem mit dem Tensid Lutensol ON 70 meist zufriedenstellende Ergebnisse.

Trotz des relativ geringen Rhodiumaustrages durch leaching ist die Katalysatorphase aufgrund des Aktivitätsverlustes nur begrenzt für einen erneuten Einsatz verwendbar. Tabelle 5.23 verdeutlicht dies anhand der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen mit frischer und rezyklierter Katalysatorlösung.

Tab. 5.23: Wiederverwendbarkeit der Katalysatorlösung bei $\gamma = 15\%$

Versuch Nr.	Zyklus	Anfangsgeschwindigkeit [$10^{-3} \text{ kmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]
100	0	5,0
100a	1	2,2

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60\%$, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70, $t = 2 \text{ h}$

Schon nach dem ersten Zyklus halbiert sich die Aktivität des Katalysators. Dieser Aktivitätsverlust kann jedoch mehrere Ursachen haben. Zum einen spielt die Anwesenheit von Synthesegas eine entscheidende Rolle (s. Kap. 5.7). In Abwesenheit von Wasserstoff kommt es zur Bildung inaktiver dimerer Spezies. Aus diesem Grund sollte die Abtrennung und das Recycling der wäßrigen Phase möglichst unter erhöhtem Synthesegasdruck erfolgen. Mit der vorhandenen Apparatur war dies jedoch nicht möglich. Zum anderen gibt es neben dem Austrag des Katalysators in die organische Phase weitere Wege, auf denen es zu Rhodiumverlusten kommen kann, beispielsweise durch Abscheiden metallischen Rhodiums an der Reaktorwand oder als Kolloid („plating“).

Der Rhodiumaustrag in die organische Produktphase bei Versuchen mit unterschiedlichen Tensidmassenanteilen γ ist in Tabelle 5.24 zusammengefaßt. Ein eindeutiger und kontinuierlicher Trend ist nicht zu erkennen, jedoch ist bei schnellen Reaktionen (γ klein) der Austrag in die

organische Phase erheblich höher als bei langsamen Reaktionen (γ groß). Der anfängliche Verdacht, daß der Rhodiumverlust aufgrund der höheren Polarität des Nonanals vom Umsatz abhängig sein könnte, bestätigt sich nicht, wenn frische Katalysatorphase und Nonanal unter Reaktionsbedingungen miteinander in Kontakt gebracht werden.

Tab. 5.24: Rhodiumaustrag bei Reaktionen mit variierender Tensidkonzentration

Versuch Nr.	γ [Gew.-%]	w(Rh) [ppm]
14	0,5	12,2
15	1	3,8
16	3	6,5
17	5	5,5
18	10	2,6
7	15	1,5
20	20	0,0
21	22	1,1
22	25	0,0

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, α_0 = 60 %, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70, t = 2 h

Je schneller die Reaktion, desto höher ist der Rhodiumverlust. Dies bestätigt sich zunächst auch bei Betrachtung der Hydroformylierung bei verschiedenen Synthesegasdrücken (Tabelle 5.25). Jedoch wurde abweichend davon der geringste Rhodiumaustrag bei der Reaktion mit dem höchsten Synthesegasdruck - d.h. bei der schnellsten Reaktion - registriert.

Tab. 5.25: Rhodiumaustrag bei Reaktionen mit variierendem Synthesegasdruck

Versuch	Druck	w(Rh)
Nr.	[bar]	[ppm]
68	40	0,0
69	45	0,0
71	60	1,8
7	70	1,5
72	80	2,2
73a	90	0,6

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 15\%$, 373 K, Lutensol ON 70, t = 2 h

Das Recycling der Katalysatorlösung wurde auch bei Reaktionen mit niedrigen Tensidkonzentrationen untersucht, da diese für eine potentielle Anwendung wesentlich interessanter sind als Reaktionen in Mikroemulsionen. Aus Tabelle 5.24 geht hervor, daß nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden und einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ Gew.-% ca. 4 ppm Rhodium in der organischen Phase verbleiben. Für eine industrielle Anwendung ist dieser Rhodiumverlust untragbar hoch. Maßnahmen zur Verringerung der Rhodiumkonzentration in der Produktphase wurden nicht unternommen. Es ist jedoch bekannt, daß sich der Edelmetallaustrag beispielsweise durch Ultrafiltration der tensidhaltigen organischen Phase bis auf 0,1 ppm senken läßt (Haumann 2001).

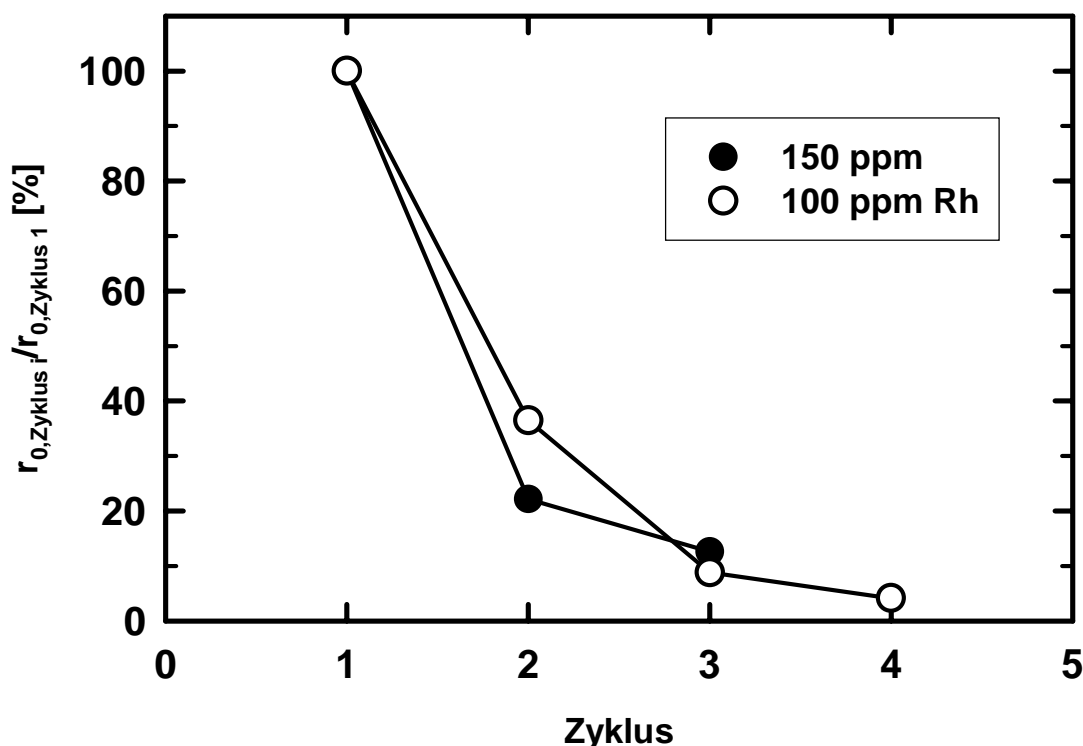


Abb. 5.19: Aktivität der rezyklierten Katalysatorphase bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Reaktionsbedingungen: Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60$ %, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70, $t = 2$ h

Die Untersuchung der Aktivität bei Wiederverwendung der Katalysatorphase ergab unterschiedliche Ergebnisse. Auf der einen Seite ist sowohl bei einer Rhodiumkonzentration von 100 ppm als auch bei 150 ppm nach dem ersten Zyklus ein drastischer Aktivitätsverlust zu verzeichnen (Abbildungen 5.19). Auf der anderen Seite konnte bei einem Experiment unter identischen Bedingungen beobachtet werden, daß der Katalysator im zweiten Durchlauf aktiver als die ursprüngliche Katalysatorlösung war (Abbildung 5.20). Diese Beobachtung ließe sich zwar damit erklären, daß bei der Rückführung der Katalysatorlösung der Ligand TPPTS durch Spuren von Sauerstoff oxidiert wird. Dies hätte zur Folge, daß der Rhodiumkatalysator als hochaktiver Carbonylkomplex („nacktes Rhodium“) in die organische Phase übergeht, in der er die Reaktion katalysiert. Jedoch ergab die Analyse der Produktphase eine Rhodiumkonzentration von lediglich 4 ppm, die somit nicht höher liegt, als die Konzentration nach dem ersten Katalysezyklus. Der Rhodiumaustrag nach weiteren Zyklen liegt nach Tabelle 5.26 in der selben Größenordnung. Die Aktivität der Katalysatorphase sinkt beim vierten Einsatz auf 50 % ihrer ursprünglichen Aktivität. An dieser Stelle sein noch einmal betont, daß die durchgeführte

Abtrennung und Rückführung des Katalysators bei erhöhter Temperatur und Normaldruck (Stickstoffatmosphäre) keine gute Methode für das Katalysatorrecycling ist. Vielmehr sollte die Rückführung unter Synthesegasdruck erfolgen. Die in Abbildung 5.19 gezeigten Aktivitätsverluste können jedenfalls nicht mit dem Austrag des Katalysators in die organische Phase erklärt werden.

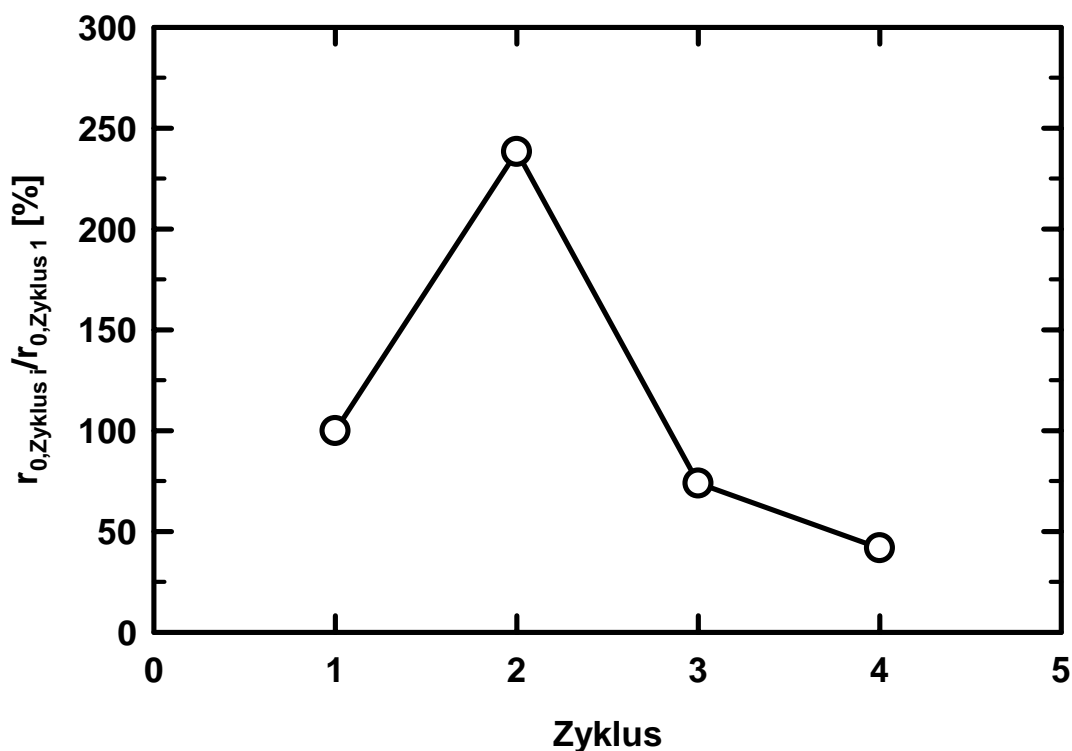


Abb. 5.20: Aktivität der rezyklierten Katalysatorphase bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60 \%$, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70

Tab. 5.26: Aktivität der rezyklierten Katalysatorphase bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Versuch Nr.	Zyklus	Y (Aldehyde) [%]	Reaktionszeit [min]	$r_{0, Zyklus i} / r_{0, Zyklus 1} [\%]$	w(Rh) [ppm]
101	1	23,3	65	100	n.b.
101a	2	52,6	59	238	4
101b	3	30,7	69	74	5,2
101c	4	32,4	101	42	4,9

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60 \%$, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70, $t = 2$ h

Bessere Ergebnisse beim Katalysatorrecycling erhält man, wenn die wäßrige Phase unter Zusatz von 0,5 mol TPPTS pro mol Rhodium etwa eine halbe Stunde lang unter Präformierungsbedingungen im Reaktor regeneriert wird. Zwar sinkt auch hier die Aktivität nach dem ersten Zyklus, jedoch nur auf etwa 75 % ihrer ursprünglichen Aktivität. Vor den weiteren Einsätzen der Katalysatorlösung wurde diese Prozedur jeweils wiederholt. Naturgemäß kommt es nach einigen Zyklen zu einem für die Reaktion ungünstigen P:Rh-Verhältnis (vgl. Kap. 5.9), so daß die Hydroformylierungsaktivität abnimmt. Der Rhodiumaustrag in die organische Phase zeigt sich durch die zunehmende Ligandenkonzentration unbeeinflusst (Tabelle 5.27).

Tab. 5.27: Aktivität der rezyklierten und regenerierten Katalysatorphase bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Versuch	Zyklus	Y (Aldehyde)	Reaktionszeit	$r_{0, \text{Zyklus } i} / r_{0, \text{Zyklus } 1}$	w(Rh)
Nr.		[%]	[min]	[%]	[ppm]
102	1	42,2	78	100	0,1
102a	2	40,0	63	75	3
102b	3	43,4	70	70	5,5
102c	4	24,0	64	39	4,3

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60$ %, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 70

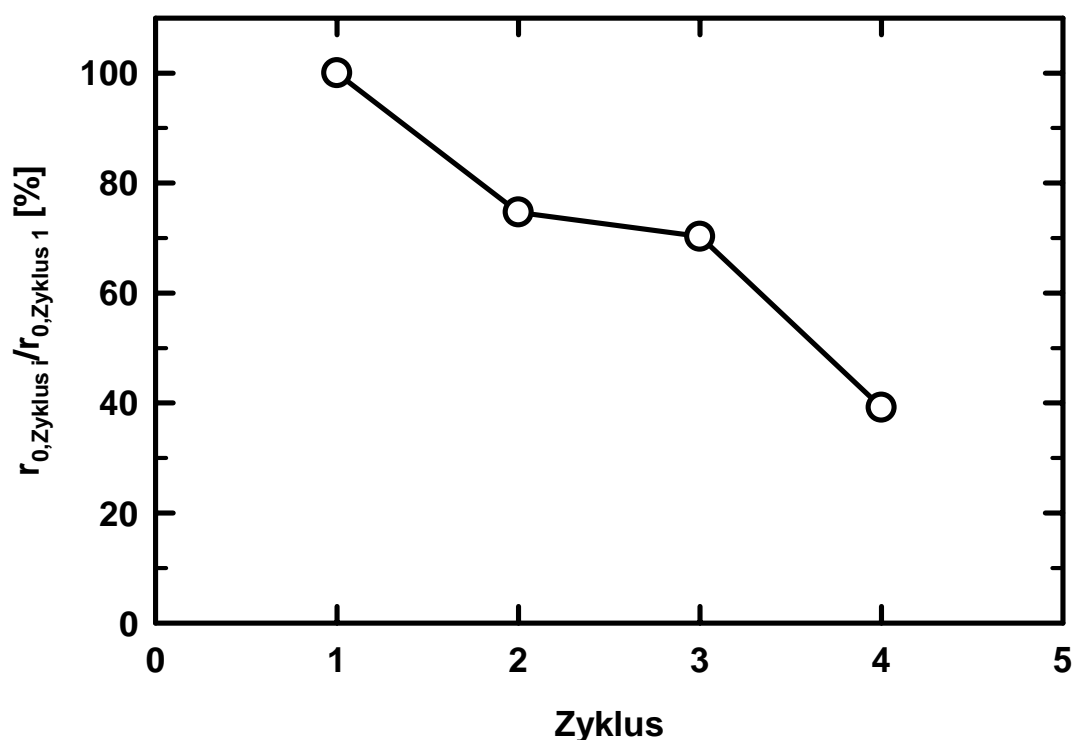


Abb. 5.21: Aktivität der rezyklierten und regenerierten Katalysatorphase bei $\gamma = 1$ Gew.-%

Reaktionsbedingungen: 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, $\alpha_0 = 60 \%$, 373 K, 70 bar,

Lutensol ON 70

Bei der Verwendung des Katalysators von dmc² mit dem hydrophileren Tensid Lutensol ON 80 erhält man nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei einer Temperatur von 353 K meist eine gefärbte organische Phase mit hohem Rhodiumanteil. Erstaunlicherweise scheint der Rhodiumaustrag in die organische Phase abhängig von der Reaktionstemperatur zu sein. Experimente bei 383 und 393 K ergaben eine klare organische Phase bei nahezu vollständigem Umsatz und hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der niedrigeren Isomerisierungsrate ist die Aldehydausbeute nach drei Stunden Reaktionszeit bei Temperaturen unterhalb 383 K höher. Jedoch kann dies nicht der Grund für den höheren Rhodiumaustrag sein, da Versuch Nr. 104 trotz niedriger Ausbeute auch einen hohen Rhodiumverlust zeigt. Vermindertes „leaching“ bei höheren Reaktionstemperaturen ist auch bei Verwendung des Tensids Lutensol ON 110 zu beobachten (Tabelle 5.29).

Tab. 5.28: Rhodiumaustrag in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Lutensol ON 80)

Versuch	T	Y (Aldehyde)	Umsatz	w(Rh)
Nr.	[K]	[%]	[%]	[ppm]
104	343	65,9	77,2	63,8
25	353	95,5	98,7	100,2
105	366	92,6	98,5	9,7
106	373	98,2	99,9	42,2
107	383	74,3	98,8	0,0
108	393	67,5	99,2	0,0

Reaktionsbedingungen: 500 ppm Rh (dmc^2), P:Rh = 5:1, $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 1\%$, 70 bar, t = 3 h

Tab. 5.29: Rhodiumaustrag in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (Lutensol ON 110)

Versuch	T	Y (Aldehyde)	Umsatz	w(Rh)
Nr.	[K]	[%]	[%]	[ppm]
109	343	94,4	99,4	78,0
110	383	76,7	99,0	3,5

Reaktionsbedingungen: 500 ppm Rh (dmc^2), P:Rh = 5:1, $\alpha_0 = 60\%$, $\gamma_0 = 1\%$, 70 bar, t = 3 h

Um die Wiederverwendbarkeit der Katalysatorlösung mit dem Rhodiumpräparat von dmc^2 und einer Katalysatorkonzentration von 500 ppm zu untersuchen, wurde die wäßrige Phase eines Versuches mit einem Tensidmassenanteil $\gamma = 0,25$ Gew.-% bei 373 K abgetrennt und erneut eingesetzt. Im Gegensatz zur ursprünglichen Reaktionsmischung ist die organische Phase nach wiederholten Einsätzen gefärbt. Anhand der Anfangsgeschwindigkeiten in Tabelle 5.30 kann entnommen werden, daß die Katalysatorlösung bei weiteren Einsätzen ihre ursprüngliche Aktivität verliert. Daß die Aldehydausbeuten der Versuche Nr. 103 und 111 nach einer Reaktionszeit von drei Stunden dennoch identisch sind, liegt am Rhodiumaustrag während der Reaktion. Der Grund für den höheren Rhodiumaustrag bei Verwendung der Katalysatorlösungen mit dem Präparat von dmc^2 liegt vermutlich im niedrigeren P:Rh-Verhältnis.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß der Rhodiumverlust durch Austrag in die organische Phase meist zu hoch und daher ein weiterer Extraktions- oder Filtrationsschritt zur Wiedergewinnung des Edelmetalls notwendig ist. Experimente mit sowohl hohen

Aldehydausbeuten als auch niedrigen Rhodiumkonzentrationen in der organischen Phase (z.B. Versuche Nr. 19a, 34, 102, 107, 108) sind nur schwerlich reproduzierbar.

Tab. 5.30: Recycling der Katalysatorlösung bei $w(\text{Rh}) = 500 \text{ ppm}$

Versuch Nr.	Zyklus	Anfangsgeschwindigkeit [$10^{-3} \text{ kmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	Y (Aldehyde) [%]
103	1	5,95	90,1
111	2	2,47	91,7
111a	3	1,03	75,7

Reaktionsbedingungen: $\text{P}:\text{Rh} = 5:1$, $\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 0,25 \%$, 373 K, 70 bar, Lutensol ON 80, $t = 3 \text{ h}$

6 Modellierung der Reaktionskinetik

Im Folgenden soll, beruhend auf den experimentellen Ergebnissen, ein formal-kinetischer Ansatz ermittelt werden, der den Zusammenhang zwischen der beobachteten Reaktionsrate und den Einflußfaktoren (Partialdrücke p_i , Katalysatorkonzentration) wiedergibt.

6.1 Allgemeines kinetisches Modell

Zur Darstellung der Einflüsse der Katalysatorkonzentration und der Partialdrücke auf die Kinetik der Hydroformylierung wurden jeweils die Anfangsgeschwindigkeiten bis zu einer Aldehydausbeute von 5 % verwendet. In Anlehnung an die Ergebnisse von Kapitel 5.10 kann dabei die Konzentration von 1-Octen in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden.

Die Reaktion findet nach dem Modell der drei Pseudophasen in der Tensidphase statt. In die Geschwindigkeitsgleichung fließen daher die lokalen Konzentrationen der Reaktanden in dieser Phase ein. Obwohl der Katalysezyklus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung weitgehend bekannt ist, konnte aufgrund der Komplexität des Zusammenspiels von Reaktionsmechanismus und Einflußfaktoren bislang kein Geschwindigkeitsmodell formuliert werden, das von einem mechanistischen Ansatz auf molekularer Ebene ausgeht (Chaudhari 2001). Vielmehr wurden bisher empirische Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt. Die Anwesenheit eines Tensids bei der Reaktionsführung in Mikroemulsionen macht die Herleitung eines Geschwindigkeitsmodells noch komplizierter. Dies äußert sich beispielsweise im überraschenden Ergebnis sinkender Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Tensidkonzentration, obwohl die Größe der Phasengrenzfläche in gleicher Richtung zunimmt (vgl. Kap. 5.5). Neben der Änderung von hydrodynamischen Eigenschaften der Reaktionsmischung, die eine Erhöhung des Tensidanteils hervorruft, kann auch eine Wechselwirkung zwischen Tensidmolekülen und Rhodiumkatalysator nicht ausgeschlossen werden. Um diese jedoch quantitativ erfassen und in ein kinetisches Modell einbinden zu können, reichen die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse nicht aus. Daher wurden im folgenden mehrere empirische Geschwindigkeitsmodelle formuliert und an die experimentellen Ergebnisse angepaßt.

Als einfachstes Geschwindigkeitsmodell bot sich ein Potenzansatz an:

$$\frac{dn(\text{Aldehyd})}{dt} = k_S V_S c_S (\text{Rh})^u c_S (\text{H}_2)^v c_S (\text{CO})^w \quad (6.1)$$

bzw.

$$\frac{dn(\text{Aldehyd})}{dt} = k_S V_S \left(\frac{n_S(\text{Rh})}{V_S} \right)^u c_S(\text{H}_2)^v c_S(\text{CO})^w. \quad (6.2)$$

Die Konzentrationen der beiden Gase in der Tensidphase können über die zuvor ermittelten Henry-Konstanten (Tabelle 6.1) berechnet werden. Die unbekannte Konzentration $c_S(\text{Rh})$ kann in Anlehnung an Blagoeva (1996) und García-Rio (1996) über einen Nernst'schen Verteilungskoeffizienten K_C ausgedrückt werden:

$$K_C = \frac{c_S(\text{Rh})}{c_W(\text{Rh})} = \frac{n_S(\text{Rh})}{n_W(\text{Rh})} \frac{V_W}{V_S}. \quad (6.3)$$

Da der Rhodiumkomplex sich ausschließlich auf die Wasser- und die Tensidphase verteilt, gilt:

$$n_W(\text{Rh}) = n_{\text{ges}}(\text{Rh}) - n_S(\text{Rh}) \quad (6.4)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (6.3) läßt sich eine der beiden unbekannten Stoffmengen eliminieren. Durch Umformen erhält man die Konzentration des Rhodiumkatalysators in der Tensidphase als Funktion des Verteilungskoeffizienten und der Gesamtstoffmenge Rhodium.

$$n_S(\text{Rh}) = \frac{n_{\text{ges}}(\text{Rh})}{1 + \frac{V_W}{V_S K_C}} \quad (6.5)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich zu

$$\frac{dn(\text{Aldehyd})}{dt} = k_S V_S \left(\frac{n_{\text{ges}}(\text{Rh})}{V_S + \frac{V_W}{K_C}} \right)^u c_S(\text{H}_2)^v c_S(\text{CO})^w. \quad (6.6)$$

Zur Bestimmung der Größen k_S , K_C und der Exponenten u , v , w wurden die experimentellen Daten entsprechend der Gleichung 6.6 einer auf dem Marquardt-Levenberg Algorithmus basierenden nicht-linearen Regression unterworfen. Die für die Anpassung der Gleichung verwendeten experimentellen Ergebnisse können der Tabelle 6.2 entnommen werden. Verwendet

wurden vorerst nur Experimente bei konstanten Tensidmassenanteil ($\gamma = 15$ Gew.-%) und einer Reaktionstemperatur von 373 K.

Tabelle 6.1: Henry-Konstanten der Gase bei 100 °C

	1-Octen¹⁾	Wasser	Lutensol ON 70¹⁾
	[bar L mol⁻¹]	[bar L mol⁻¹]	[bar L mol⁻¹]
Kohlenmonoxid	125,2	1371,6 ²⁾	284,3
Wasserstoff	162,9	1200,7 ³⁾	357,9

1) gemessen

2) Jung et al. 1971

3) Detherm Datenbank der DECHEMA

Tabelle 6.2: Experimente bei 373 K und $\gamma = 15$ Gew.-%

Versuch	r_0	n_{ges}	$c_s(\text{CO})$	$c_s(\text{H}_2)$	V_s	V_w
Nr.	[10⁻⁵ mol s⁻¹]	[10⁻⁵ mol]	[mol L⁻¹]	[mol L⁻¹]	[L]	[L]
49	2,6408	0,85787	0,1187	0,0943	0,0165	0,0370
7	5,8619	3,3179	0,1187	0,0943	0,0165	0,0369
51	5,8522	6,8331	0,1187	0,0943	0,0165	0,0369
50	6,3958	5,1447	0,1187	0,0943	0,0163	0,0370
71	4,8367	3,4248	0,1011	0,0803	0,0165	0,0370
70	2,6600	3,4268	0,0835	0,0663	0,0165	0,0370
69	2,5650	3,4391	0,0747	0,0593	0,0166	0,0371
72	9,7753	3,4389	0,1363	0,1082	0,0165	0,0371
68	1,7514	3,4935	0,0659	0,0524	0,0165	0,0369
72a	9,3772	3,4017	0,1363	0,1082	0,0164	0,0367
73	14,538	3,4096	0,1538	0,1222	0,0164	0,0368
90	3,6150	3,5021	0,0681	0,1623	0,0165	0,0370
89	3,3628	3,5001	0,0674	0,1071	0,0165	0,0370
88	2,7383	3,4980	0,0668	0,0796	0,0167	0,0370
85	3,2253	3,3237	0,1002	0,0531	0,0165	0,0370
86	4,9758	3,5001	0,2044	0,0541	0,0165	0,0370
87	4,3494	3,5062	0,1348	0,0535	0,0165	0,0371

Das Ergebnis der Korrelation von Gleichung 6.6 mit den experimentellen Daten aus Tabelle 6.2 ist in Abbildung 6.1 in Form eines Paritätsdiagramms der gemessenen und berechneten Anfangsgeschwindigkeiten dargestellt. Wie vermutet vermag das Geschwindigkeitsgesetz in Form eines einfachen Potenzansatzes die beobachteten Einflüsse nicht zufriedenstellend wiederzugeben. Zudem waren die über die nicht-lineare Regression ermittelten Parameter nicht voneinander unabhängig, sondern interagierten. Tabelle 6.3 gibt die Zahlenwerte der ermittelten Parameter zusammen mit deren Standardabweichungen wieder.

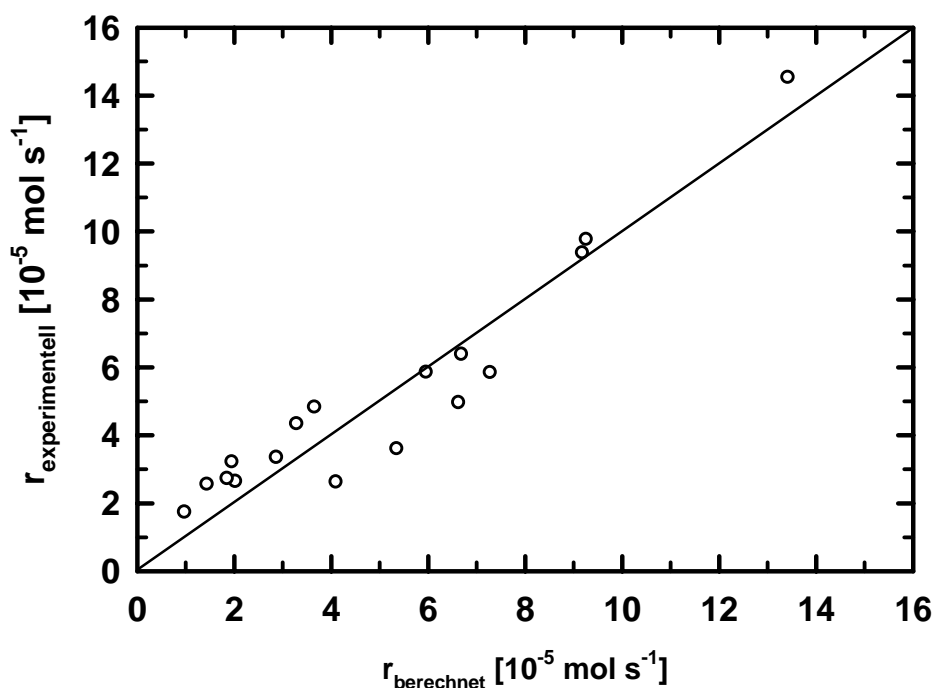


Abb. 6.1 Anpassung der Gleichung 6.6

Tab. 6.3: Parameter der Gleichung 6.6 (100 °C, $\gamma = 15$ Gew.-%)

	k_s	K_C	u	v	w
	$[s^{-1} \text{ mol}^{-2,39}]$	$[-]$	$[-]$	$[-]$	$[-]$
Parameter	21,52	833,72	0,27	1,45	1,65
Standardabweichung	27,59	627,12	0,15	0,21	0,22

In der Literatur wird die homogene Hydroformylierung mit und ohne ligand-modifizierten Rhodium- und Cobaltkatalysatoren durch einen Potenzansatz wie in Gleichung 6.6 beschrieben

(Cornils 1996). Bei der wäßrigen Zweiphasenkatalyse ähneln die mathematischen Formen der bisher formulierten Ansätze oftmals den in der heterogenen Katalyse verwendeten Geschwindigkeitsgleichungen. Durch den bei höheren CO-Partialdrücken beobachteten Aktivitätsverlust beinhalten die gängigen Geschwindigkeitsgesetze einen Widerstandsterm. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen wird bei der Hydroformylierung in Mikroemulsionen keine Inhibierung der Reaktion mit zunehmendem Partialdruck an Kohlenmonoxid beobachtet (s. Kap. 5.10). Hingegen muß ab einer bestimmten Rhodiumkonzentration eine abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit bei weiter ansteigender Katalysatorkonzentration im Geschwindigkeitsgesetz berücksichtigt werden, während der in der Literatur berichtete Einfluß meist erster Ordnung ist. Darüber hinaus wird angenommen, daß die Partialdrücke beider an der Reaktion teilnehmenden Gase nicht völlig unabhängig voneinander das Reaktionsgeschehen beeinflussen. Im folgenden (Tabelle 6.4) werden einige Geschwindigkeitsmodelle aufgeführt, die an die in Tabelle 6.2 aufgelisteten Daten angepaßt wurden. Die kleinste Fehlerquadratsumme und damit die beste Anpassung ergab das Modell Nr. 6 (Gleichung 6.7):

$$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A + K_B B + K_F AB)(1 + K_d C^u)} \quad (6.7)$$

mit

$$A = c_S(H_2), B = c_S(CO) \text{ und } C = \frac{n_{\text{ges}}(Rh)}{V_S + \frac{V_W}{K_C}}.$$

Abbildung 6.2 zeigt die experimentell ermittelten und die mit Hilfe des Modells Nr. VI berechneten Anfangsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung.

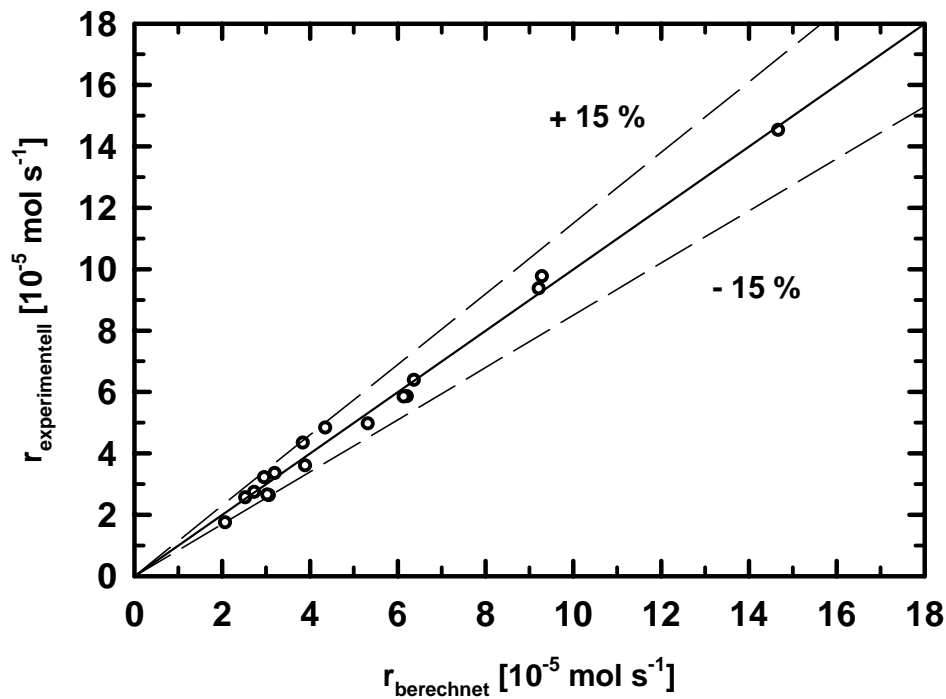


Abb. 6.2: Anpassung des Modells Nr. VI (Tabelle 6.4)

Sowohl die Geschwindigkeitskonstante k_s , als auch K_C und K_d zeigen bei ihrer Ermittlung durch nicht-lineare Regression keine Abhängigkeit von anderen Parametern. Die Werte der berechneten und gemessenen Geschwindigkeiten sind der Tabelle 6.5 zu entnehmen.

Tabelle 6.4: Geschwindigkeitsmodelle für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen bei 100 °C

Modell Nr.	Modell	ϕ_{\min} [10 ⁻⁵]	$k_s^{a)}$ [10 ⁴]	K_C	u	v	w	y	$K_d^{a)}$
I	$r_0 = \frac{k_S V_S \left(1 + \frac{A}{B}\right)^y A^v B^w C}{(1 + K_d C)}$	3,128	3,30	6,0	-	2,4	0,37	-2,6	2141
II	$r_0 = \frac{k_S V_S \left(1 + \frac{A}{B}\right)^y A^v B^w C}{(1 + K_d C)^u}$	2,323	1,60	278	3,0	2,5	0,14	-3	200
III	$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A)(1 + K_B B)(1 + K_d C)^u}$	4,654	1,68	0,04	3,0	-1,7	-1,95	-	10916
IV	$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A + K_B B)(1 + K_d C)^u}$	4,329	1,64	0,03	3,0	-2,0	-2,08	-	12670
V	$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A + K_B B + K_F AB)(1 + K_d C)^3}$	1,307	2,05	184	-	737	432,3	-6537	178,1
VI	$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A + K_B B + K_F AB)(1 + K_d C^u)}$	1,197	4,85	2325	1,8	2429	1432	-21442	48793
VII	$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_A A + K_B B + K_F AB + K_d C)}$	2,337	4,44	92,8	-	2366	1241	-26015	97577

a) Einheiten je nach Modellgleichung (s. z.B. Tab. 6.6)

Tab. 6.5: Ergebnisse der nicht-linearen Regression nach Modell Nr. VI

Versuch Nr.	$r_{0, \text{exp.}}$ [$10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$]	$r_{0, \text{ber.}}$ [$10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$]	rel. Abweichung [%]
49	2,64	2,71	-2,6
7	5,86	6,26	-6,8
51	5,85	5,98	-2,2
50	6,39	6,31	1,3
71	4,84	4,39	9,1
70	2,66	3,07	-15,5
69	2,56	2,56	0,2
72	9,77	9,33	4,5
68	1,75	2,10	-20,0
72a	9,38	9,26	1,3
73	14,54	14,67	-0,9
90	3,61	3,93	-8,7
89	3,36	3,23	3,9
88	2,74	2,77	-1,1
85	3,23	2,99	7,1
86	4,97	5,34	-7,3
87	4,35	3,87	11,0
Fehlerquadratsumme:		mittlere rel. Abweichung:	
1,197 10^{-5}		6,1 %	

Die aus der Anpassung von Modell VI an die Meßwerte ermittelten Parameter und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Tab. 6.6: Parameter der Gleichung 6.7 (Modell Nr. VI) (100 °C, $\gamma = 15$ Gew.-%)

	k_S [$\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	u [-]	K_A [L mol^{-1}]	K_B [L mol^{-1}]	K_C [-]	K_d [$\text{L}^{1,78} \text{ mol}^{-1,78}$]	K_F [$\text{L}^2 \text{ mol}^{-2}$]
Parameter	48521	1,78	2429	1433	2325	48793	-21443
$\sigma^{\text{a)}$	195	0,04	307	178	188	190	2656

a) Standardabweichung

Das ermittelte Geschwindigkeitsmodell ist bislang nur für Tensidmassenanteile von $\gamma = 15\%$ gültig. Um den Einfluß von γ auf das Reaktionsgeschehen in das Geschwindigkeitsgesetz einzubringen wurde Gleichung 6.7 um einen Widerstandsterm erweitert:

$$r_0 = \frac{k_S V_S ABC}{(1 + K_T V_S)^n (1 + K_A A + K_B B + K_F AB)(1 + K_d C^u)} \quad (6.8)$$

Die Anpassung erfolgte neben den in Tabelle 6.2 aufgeführten Daten zusätzlich mit Ergebnissen aus Versuchen mit unterschiedlichem Tensidgehalt in der Reaktionsmischung (Tabelle 6.7). Da sichergestellt werden sollte, daß die Reaktionsmischung als Mikroemulsion vorliegt, wurden nur Versuche mit Tensidmassenanteilen von $\gamma = 5$ bis 25 Gew.-% berücksichtigt.

Tabelle 6.7: Reaktionen bei 373 K und variierendem Tensidgehalt γ

Versuch Nr.	γ [Gew.-%]	r_0 [$10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$]	n_{ges} [10^{-5} mol]	$c_S(\text{CO})$ [mol L^{-1}]	$c_S(\text{H}_2)$ [mol L^{-1}]	V_S [L]	V_w [L]
17	5	9,77	3,474	0,1187	0,0943	0,0050	0,0375
18	10	8,62	3,458	0,1187	0,0943	0,0105	0,0373
20	20	5,81	3,432	0,1187	0,0943	0,0234	0,0370
21	22	5,02	3,427	0,1187	0,0943	0,0264	0,0370
22	25	3,88	3,401	0,1187	0,0943	0,0310	0,0367

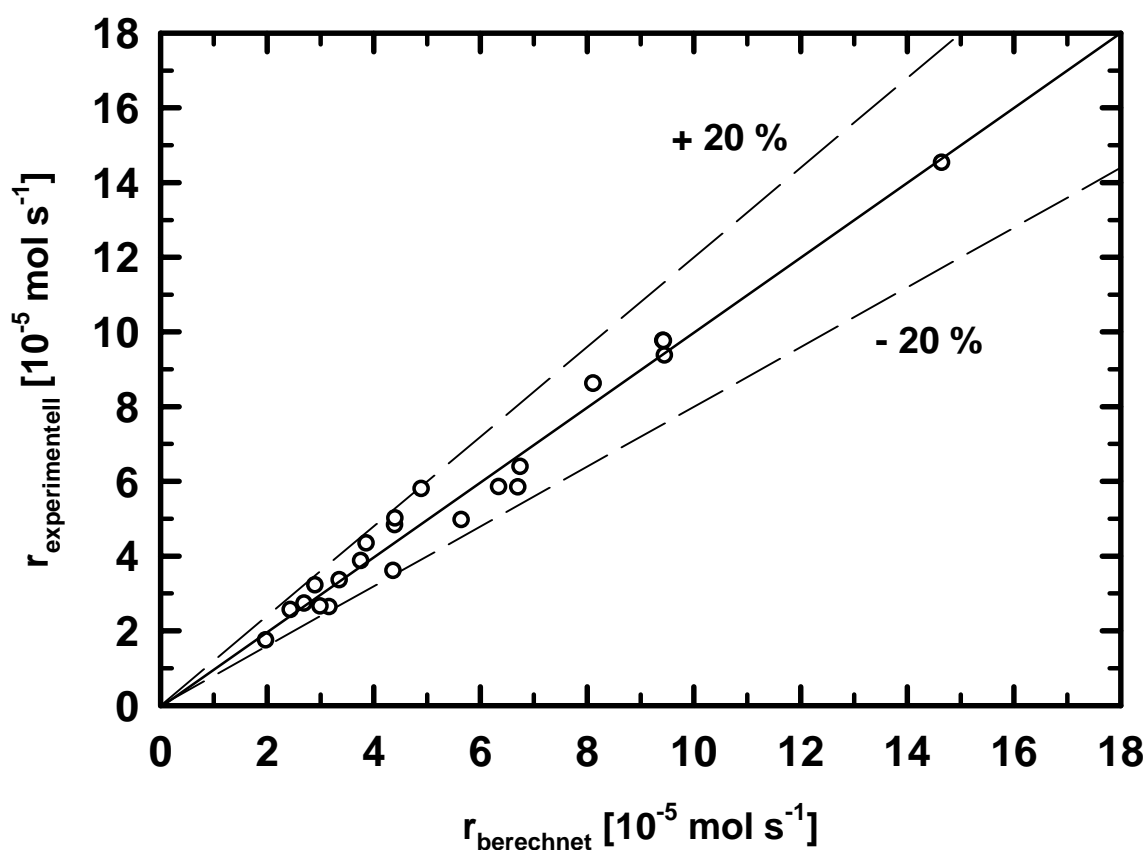
Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 6.3 graphisch dargestellt. Die Werte der geschätzten Parameter sowie der in Abbildung 6.3 dargestellten Daten befinden sich in den Tabellen 6.8 und 6.9. Während die Geschwindigkeitskonstante k_S , der Exponent u und der Verteilungskoeffizient K_C eine Standardabweichung von maximal 17 % aufweisen, liegt die der anderen Parameter in der gleichen Größenordnung wie die Werte selbst.

Tab. 6.8: Parameter der Gleichung 6.8 (100 °C, $\gamma = 5$ bis 25 Gew.-%)

	k_S [L ² mol ⁻² s ⁻¹]	u [-]	n [-] ^{a)}	K_A [L mol ⁻¹]	K_B [L mol ⁻¹]	K_C [-]	K_d [L ^{1,35} mol ^{-1,35}]	K_F [L ² mol ⁻²]	K_T [L ⁻¹]
Parameter	51914	1,35	1,60	32,44	18,87	2286	5891	-306	593
$\sigma^b)$	304	0,23	-	28,96	17,27	292	6303	254	307

a) vorgegeben

b) Standardabweichung


Abb. 6.3: Anpassung der Gleichung 6.8

Die Ergebnisse der nicht-linearen Regressionen zeigen, daß sich die Kinetik der Hydroformylierung in Mikroemulsionen durch einen Langmuir-Hinshelwood-ähnlichen Geschwindigkeitsansatz beschreiben läßt. Ob die im Rahmen dieser Auswertung erhaltenen Werte der Parameter (Tabelle 6.8) physikalisch sinnvoll sind, ist jedoch eine andere Frage. Aus

der Definition des Nernst'schen Verteilungskoeffizienten K_C (Gleichung 6.3) ergibt sich mit einem Wert von $K_C = 2286$ eine 1000fach höhere Stoffmenge an Rhodium in der Tensidphase als in der wäßrigen Lösung.

$$\frac{n_S(\text{Rh})}{n_W(\text{Rh})} = 1022,2$$

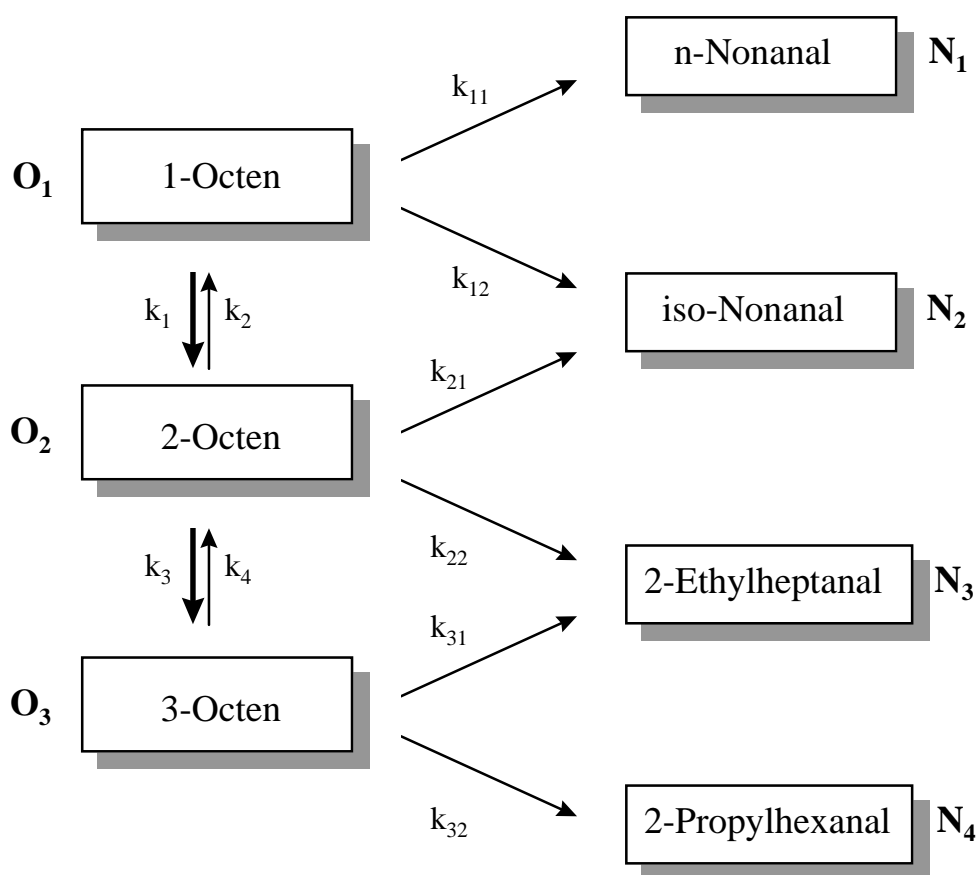
So sind auch die Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten in den Tabellen 6.7 und 6.8, obwohl ihre Werte annähernd übereinstimmen und sie damit eine scheinbare Unabhängigkeit von der Tensidkonzentration bescheinigen, mit Vorsicht zu interpretieren.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der nicht-linearen Regression nach Modell Nr. 6

Versuch Nr.	$r_{0, \text{exp.}}$ [$10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$]	$r_{0, \text{ber.}}$ [$10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$]	rel. Abweichung [%]
49	2,64	3,15	-19,6
7	5,86	6,34	-8,2
51	5,85	6,70	-14,5
50	6,39	6,74	-5,5
71	4,84	4,39	9,2
70	2,66	2,99	-12,4
69	2,56	2,43	5,1
72	9,77	9,42	3,6
68	1,75	1,97	-12,4
72a	9,38	9,44	-0,7
73	14,54	14,64	-0,7
90	3,61	4,36	-20,6
89	3,36	3,35	0,3
88	2,74	2,70	1,6
85	3,23	2,90	10,2
86	4,97	5,63	-13,2
87	4,35	3,86	11,3
17	9,77	9,43	3,5
18	8,62	8,11	5,9
20	5,81	4,89	15,8
21	5,02	4,40	12,4
22	3,88	3,75	3,3
Fehlerquadratsumme:		mittlere rel. Abweichung:	
2,194 10^{-5}		8,6 %	

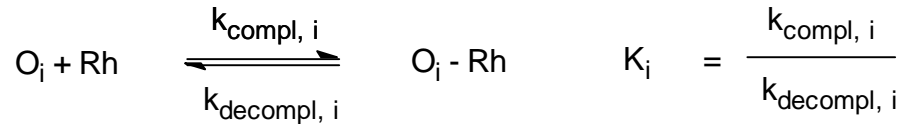
6.2 Modellierung des Reaktionsverlaufes

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen entstehen neben den erwarteten Aldehyden, *n*- und *iso*-Nonanal, auch eine Reihe an Nebenprodukten, die bei der Aufstellung des in Kapitel 6.1 vorgeschlagenen Modells nicht berücksichtigt wurden. Vor allem bei höheren Temperaturen ($> 353\text{ K}$) wird eine zunehmende Isomerisierung des Eduktes zu internen Olefinen beobachtet, welche ihrerseits zu den entsprechenden linearen und verzweigten Aldehyden hydroformyliert werden können. Das Reaktionsnetzwerk ist in Schema 6.1 dargestellt.



Schema 6.1: Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Octen

Die Bildung interner Olefine hat einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Beide Reaktionen, die Hydroformylierung und die Isomerisierung, konkurrieren um den Rhodiumkatalysator. Zudem ist die Hydroformylierungsgeschwindigkeit interner Olefine sehr viel niedriger als die der endständigen, so daß durch die Komplexierung eines internen Alkens eine Art Inhibierung der Aldehydbildung eintritt. Für die Anlagerung eines jeweiligen Olefins O_i an das Rhodium kann folgendes Gleichgewicht formuliert werden:



Analog dem Bedeckungsgrad bei der heterogenen Gas/Feststoff-Adsorption ist es möglich, einen Komplexierungsgrad θ_i für das jeweilige Olefin am Rhodiumkatalysator zu definieren (van Vyve 1998).

$$\theta_i = \frac{K_i c_S(\text{O}_i)}{1 + \sum_i K_i c_S(\text{O}_i)} = \frac{K_i n_S(\text{O}_i)}{V_S + \sum_i K_i n_S(\text{O}_i)} \quad (6.9)$$

Maßgebend ist dabei die lokale Konzentration an Olefin in der Tensidphase, in der auch die Reaktion stattfindet. Die Stoffmenge $n_S(\text{O}_i)$ ist unbekannt und einer direkten Messung nicht zugänglich. Die Olefine O_i verteilen sich zwischen ihrer Stammphase und der Tensidschicht. Dies kann wie im vorherigen Kapitel durch Nernst'sche Verteilungskoeffizienten $K_{\text{O},i}$ beschrieben werden.

$$K_{\text{O},i} = \frac{c_S(\text{O}_i)}{c_O(\text{O}_i)} = \frac{n_S(\text{O}_i)}{n_O(\text{O}_i)} \frac{V_O}{V_S} \quad (6.10)$$

Mit Hilfe dieser Verteilungskoeffizienten ist es möglich, die unbekannte Stoffmenge $n_S(\text{O}_i)$ in Gleichung 6.9 zu eliminieren. Dazu wird Gleichung 6.10 unter Berücksichtigung der Beziehung

$$n_S(\text{O}_i) = n_{\text{ges}}(\text{O}_i) - n_O(\text{O}_i) \quad (6.11)$$

nach der zu eliminierenden Stoffmenge aufgelöst:

$$n_S(\text{O}_i) = \frac{n_{\text{ges}}(\text{O}_i)}{1 + \frac{V_O}{V_S K_{\text{O},i}}} \quad (6.12)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdruckes in Gleichung 6.9 erhält man den Komplexierungsgrad für das Olefin O_i in Abhängigkeit der Gesamtstoffmengen und Volumina:

$$\theta_i = \frac{K_i n_{\text{ges}}(O_i)}{V_S + \frac{V_O}{K_{O,i}} + \left(1 + \frac{V_O}{V_S K_{O,i}}\right) \cdot \sum_i \frac{K_i n_{\text{ges}}(O_i)}{1 + \frac{V_O}{V_S K_{O,i}}}} \quad (6.13)$$

Eine andere Möglichkeit zur Eliminierung von $c_S(O_i)$ in Gleichung 6.9 besteht nach van Vyve (1998) und anderen Autoren (Shield 1986, Yang 1995) darin, daß der Verteilungskoeffizient $K_{O,i}$ (Gleichung 6.10) direkt in den ersten Ausdruck eingesetzt wird, ohne die Konzentration $c_O(O_i)$ zu substituieren. Dabei wird vernachlässigt, daß sich die Olefine, wie in Gleichung 6.11 ausgedrückt, auf zwei Phasen verteilen. Vielmehr wird der Verteilungskoeffizient wie eine Henry-Konstante betrachtet. Setzt man $K_{O,i}$ in Gleichung 6.9 ein, so ergibt sich der zu Gleichung 6.13 analoge Komplexierungsgrad θ_i zu

$$\theta_i = \frac{K_i K_{O,i} c_O(O_i)}{1 + \sum_i K_i K_{O,i} c_O(O_i)} = \frac{K_{D,i} c_O(O_i)}{1 + \sum_i K_{D,i} c_O(O_i)} \quad (6.13b)$$

Die beiden Konstanten K_i und $K_{O,i}$ können dabei zu einem Parameter $K_{D,i}$ zusammengefaßt werden. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung und der Hydroformylierung ist nach van Vyve (1998) proportional zur Konzentration des Rhodium-Olefin-Komplexes

$$\frac{dn(O_i)}{dt} = k_i \cdot V_S \cdot c_S(O_i - \text{Rh}) = k_i \cdot V_S \cdot \theta_i \cdot \frac{n_S(\text{Rh})}{V_S} \quad (6.14)$$

bzw. mit Gleichung 6.5:

$$\frac{dn(O_i)}{dt} = k_i \cdot V_S \cdot \theta_i \cdot \frac{n_{\text{ges}}(\text{Rh})}{V_S + \frac{V_W}{K_C}} \quad (6.15)$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf das in Abbildung 6.4 gezeigte Reaktionsschema erlaubt die Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen des Reaktionssystems. Experimente ergaben, daß die Rückreaktionen, die über die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_4 beschrieben werden, vernachlässigt werden können.

$$\frac{dn(O_1)}{dt} = -(k_{11} + k_{12} + k_1) V_S c_S (O_1 - Rh) \quad (6.16)$$

$$\frac{dn(O_2)}{dt} = k_1 V_S c_S (O_1 - Rh) - (k_3 + k_{21} + k_{22}) V_S c_S (O_2 - Rh) \quad (6.17)$$

$$\frac{dn(O_3)}{dt} = k_3 V_S c_S (O_2 - Rh) - (k_{31} + k_{32}) V_S c_S (O_3 - Rh) \quad (6.18)$$

$$\frac{dn(N_1)}{dt} = k_{11} V_S c_S (O_1 - Rh) \quad (6.19)$$

$$\frac{dn(N_2)}{dt} = k_{12} V_S c_S (O_1 - Rh) + k_{21} V_S c_S (O_2 - Rh) \quad (6.20)$$

$$\frac{dn(N_3)}{dt} = k_{22} V_S c_S (O_2 - Rh) + k_{31} V_S c_S (O_3 - Rh) \quad (6.21)$$

$$\frac{dn(N_4)}{dt} = k_{32} V_S c_S (O_3 - Rh) \quad (6.22)$$

Die über den Druckverlauf im Gasreservoir beobachtbare Produktbildung ergibt sich aus der Addition der Gleichungen 6.19 bis 6.22 zu:

$$\frac{dn(N_{ges})}{dt} = \frac{dn(N_1)}{dt} + \frac{dn(N_2)}{dt} + \frac{dn(N_3)}{dt} + \frac{dn(N_4)}{dt} \quad (6.23)$$

Mit Hilfe einer Marquardt-Optimierung mit integrierter Runge-Kutta-Integration wurden die Gleichungen 6.16 bis 6.23 an die experimentellen Daten der Reaktionen bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 15$ Gew.-% angepaßt und die Geschwindigkeitskonstanten sowie die in Gleichung 6.13b definierten Koeffizienten $K_{D,i}$ für die drei verschiedenen Olefine ermittelt. Die Anpassungen erfolgten zum einen unter Festlegung des Verteilungskoeffizienten K_C auf einen Wert von 2286 (Ergebnis aus Kapitel 6.1, Tabelle 6.8), zum anderen unter Freigabe des Parameters zur Optimierung. Im letzteren Fall wurden die optimierten Parameter der ersten Anpassung als Startwerte verwendet. Die Ergebnisse der beiden Anpassungen sind der Tabelle 6.10 zu entnehmen.

Tab. 6.10: Optimierte Parameter aus der Anpassung an den Verlauf der Reaktion ($\gamma = 15\%$)

Parameter	K_C fest	K_C frei
k_1 [min^{-1}]	$1,6996 \cdot 10^2$	$1,6996 \cdot 10^2$
k_3 [min^{-1}]	$1,2747 \cdot 10^1$	$1,2747 \cdot 10^1$
k_{11} [min^{-1}]	$8,3933 \cdot 10^1$	$8,3933 \cdot 10^1$
k_{12} [min^{-1}]	$3,4419 \cdot 10^1$	$3,4419 \cdot 10^1$
k_{21} [min^{-1}]	$3,6244 \cdot 10^{-3}$	$3,6700 \cdot 10^{-3}$
k_{22} [min^{-1}]	$2,1649 \cdot 10^{-2}$	$2,1685 \cdot 10^{-2}$
k_{31} [min^{-1}]	$1,0000 \cdot 10^{-99}$	$1,0000 \cdot 10^{-99}$
K_C	$2,2860 \cdot 10^3$	$2,2862 \cdot 10^3$
$K_{D,1}^{\text{a)}}$	$2,1379 \cdot 10^2$	$2,1379 \cdot 10^2$
$K_{D,2}^{\text{b)}}$	$6,1011 \cdot 10^2$	$6,1011 \cdot 10^2$
$K_{D,3}^{\text{c)}}$	$3,2500 \cdot 10^{-10}$	$3,2500 \cdot 10^{-10}$
ϕ_{\min}	$7,2824 \cdot 10^{-3}$	$7,2825 \cdot 10^{-3}$

a) für 1-Octen

b) für 2-Octen

c) für 3-Octen

Mit den optimierten Parametern lassen sich die beobachteten Trends recht gut wiedergeben. So ist die Geschwindigkeitskonstante der Hydroformylierung von 3-Octen vernachlässigbar klein. Auch der aus der Komplexierungs-Gleichgewichtskonstante K_i und dem Verteilungskoeffizient $K_{O,i}$ bestehende Koeffizient $K_{D,i}$ ist für 3-Octen erwartungsgemäß am niedrigsten. Aufgrund ähnlicher physikalischer Eigenschaften der isomeren Octene, sollten die Werte der Verteilungskoeffizienten $K_{O,i}$ für alle drei Olefine annähernd gleich sein. Der geringe Betrag von $K_{D,3}$ ist auf die geringere Neigung zur Komplexierung von 3-Octen zurückzuführen. Nach dieser Überlegung sollte allerdings auch $K_{D,2}$ kleiner als $K_{D,1}$ sein, da beispielsweise die Isomerisierung von 2-Octen wesentlich langsamer verläuft als die des terminalen Isomers. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (van Vyve 1998) ist die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von 1-Octen größer als die der Hydroformylierung. Insgesamt eignen sich die ermittelten Werte, um den zeitlichen Verlauf der Haupt-, Parallel- und Folgereaktionen richtig zu reproduzieren (Abbildung 6.4).

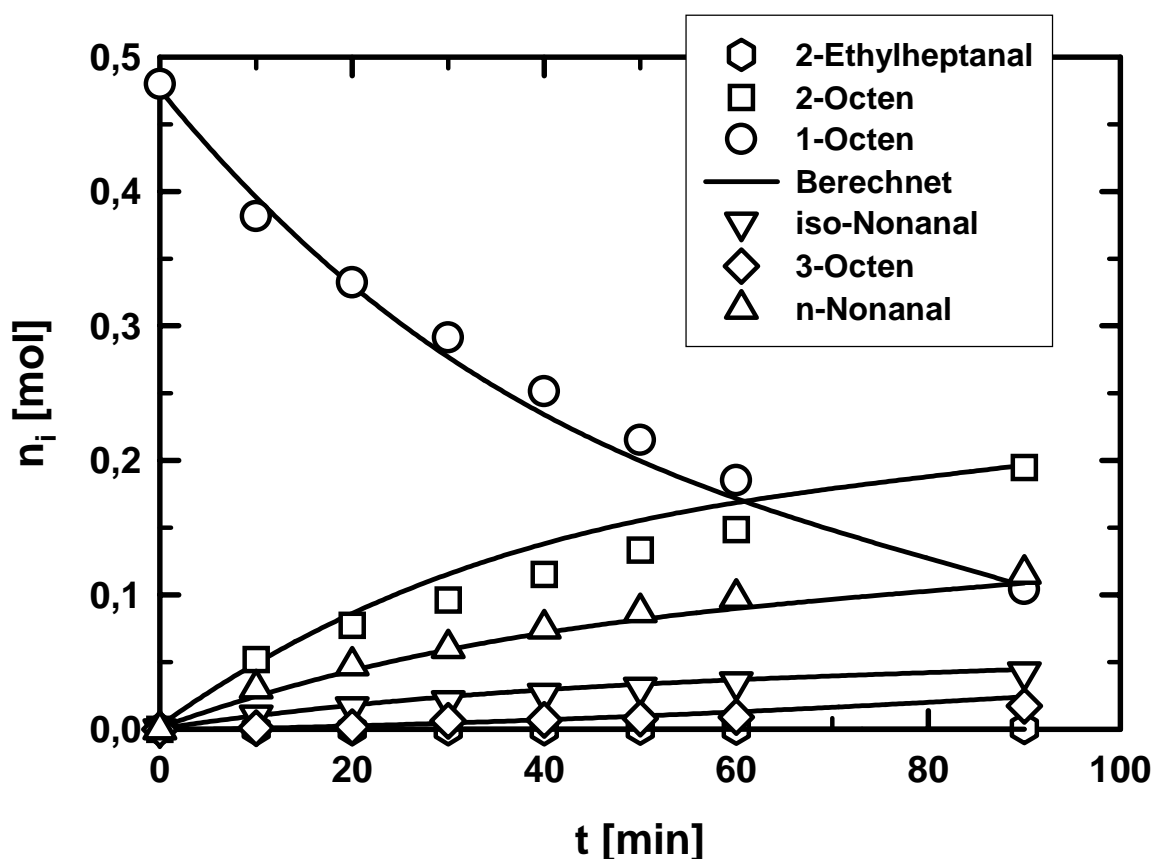


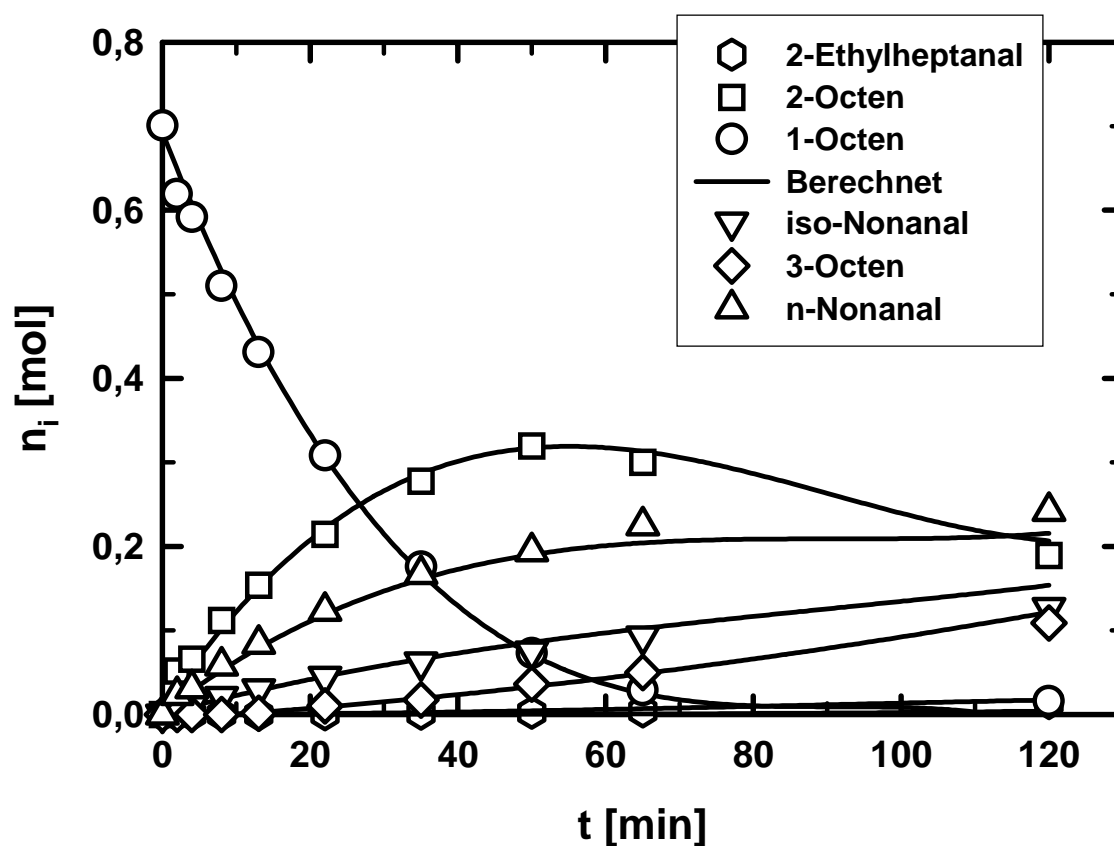
Abb. 6.4: Berechneter und experimentell beobachteter zeitlicher Verlauf der Stoffmengen bei der Hydroformylierung von 1-Octen

$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Ähnliche Ergebnisse werden bei der Untersuchung der Hydroformylierung mit einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ Gew.-% erhalten. Die allgemein höhere Aktivität gegenüber der Reaktion mit $\gamma = 15$ Gew.-% macht sich in den größeren Geschwindigkeitskonstanten bemerkbar. Auch hier ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung von 1-Octen um etwa den Faktor 10 höher als die von 2-Octen zu 3-Octen und bleibt die mit Abstand schnellste Reaktion. Im Gegensatz zur Reaktion mit $\gamma = 15$ Gew.-% wird im Reaktionsmedium mit wenig Tensid auch das recht reaktionsträge 3-Octen zu 2-Propylhexanal hydroformyliert. Die Werte der Parameter sowie der zeitliche Reaktionsverlauf können der Tabelle 6.11 bzw. Abbildung 6.5 entnommen werden.

Tab. 6.11: Optimierte Parameter aus der Anpassung an den Verlauf der Reaktion ($\gamma = 1 \%$)

Parameter		Parameter	
k_1 [min^{-1}]	$1,855 \cdot 10^2$	K_C	$2,286 \cdot 10^3$
k_3 [min^{-1}]	$1,801 \cdot 10^1$	$K_{D,1}$	$6,971 \cdot 10^2$
k_{11} [min^{-1}]	$9,409 \cdot 10^1$	$K_{D,2}$	$7,685 \cdot 10^2$
k_{12} [min^{-1}]	$3,196 \cdot 10^1$	$K_{D,3}$	$3,237 \cdot 10^1$
k_{21} [min^{-1}]	$1,188 \cdot 10^1$	k_{31} [min^{-1}]	$1,431 \cdot 10^1$
k_{22} [min^{-1}]	2,422	k_{32} [min^{-1}]	$6,082 \cdot 10^1$
ϕ_{\min}	$3,618 \cdot 10^{-2}$		


Abb. 6.5: Berechneter und experimentell beobachteter zeitlicher Verlauf der Stoffmengen bei der Hydroformylierung von 1-Octen

 $\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 1 \%$, 150 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Mit Hilfe der in Tabelle 6.10 bzw. Tabelle 6.11 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten und Koeffizienten wird zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Gesamtstoffmenge an Nonanal berechnet und mit dem aus der Druckabnahme eines Versuchs unter gleichen Bedingungen experimentell ermittelten zeitlichen Verlauf der Aldehydstoffmenge verglichen. Abbildung 6.6 zeigt dies für die Reaktion mit einem Tensidgehalt von 15 Gew.-%. Experimentelle und theoretische Produktbildungskurve stimmen nur bis zu einer Reaktionszeit von etwa 20 min überein.

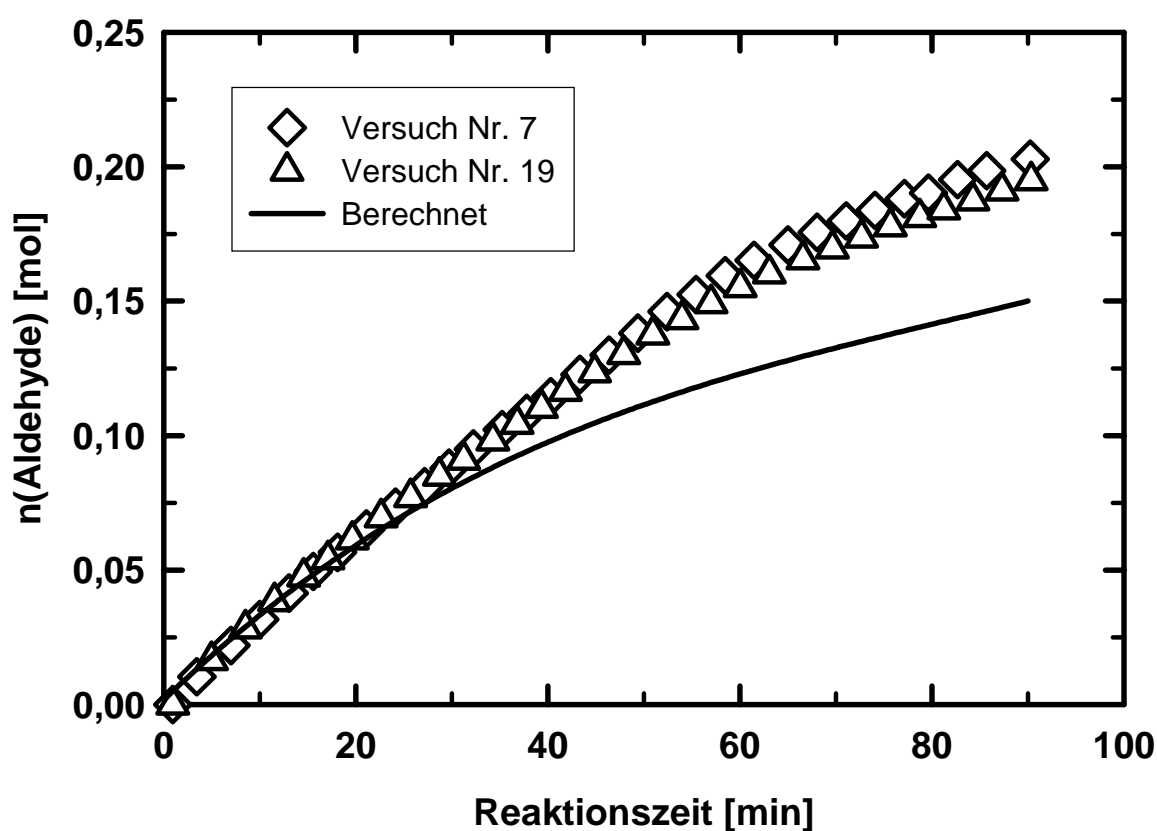


Abb. 6.6: Berechneter und über die Druckabnahme experimentell beobachteter zeitlicher Verlauf der Aldehydstoffmenge bei der Hydroformylierung von 1-Octen

$\alpha_0 = 60 \%$, $\gamma_0 = 15 \%$, 100 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Demnach eignen sich die aus der Analyse der Flüssigphase gewonnenen Konstanten nicht, um die zeitliche Aldehydproduktion einer Reaktion unter gleichen Bedingungen zu simulieren. Der Abbildung 6.6 ist zu entnehmen, daß der Grund für die Abweichung in dem Experiment mit der Probenanalyse liegt. Der Massenverlust durch Probenentnahme (ca. 18 %) und die damit

verbundene Erniedrigung der Rhodium- bzw. der Olefinstoffmenge könnte für die Abweichung des zeitlichen Aldehydverlaufes nach längeren Reaktionszeiten verantwortlich sein. Eine weitaus bessere Übereinstimmung wird mit den Werten aus Tabelle 6.11 für die Hydroformylierung bei einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ Gew.-% erhalten. Das in Abbildung 6.5 dargestellte Experiment wurde mit einer insgesamt größeren Reaktionsmasse durchgeführt, so daß der Massenverlust nach Reaktionsende nur ca. 8 % betrug.

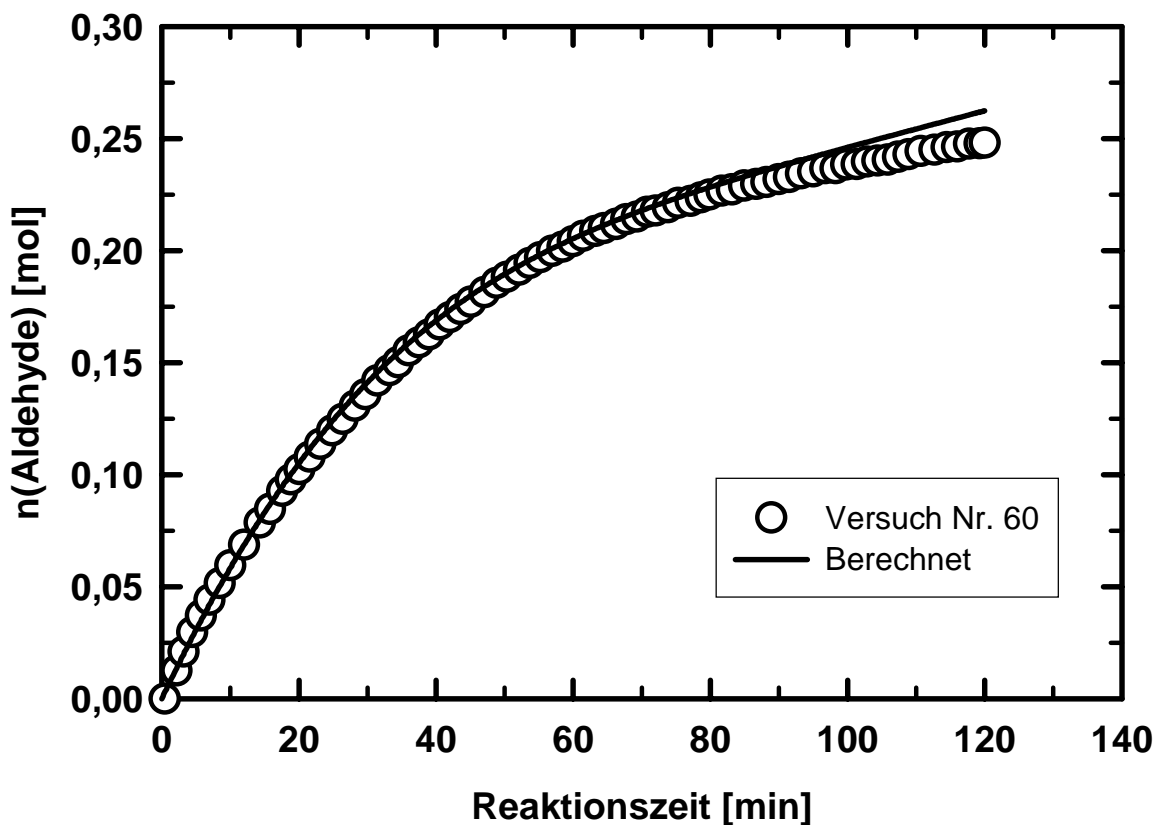


Abb. 6.7: Berechneter und über die Druckabnahme experimentell beobachteter zeitlicher Verlauf der Aldehydstoffmenge bei der Hydroformylierung von 1-Octen

$\alpha_0 = 60$ %, $\gamma_0 = 1$ %, 150 ppm Rh (Heraeus), P:Rh = 10:1, 70 bar, 373 K, Lutensol ON 70

Wie Abbildung 6.7 zeigt, vermag die berechnete Aldehyd-Zeit-Kurve den experimentellen, über die Druckabnahme des Synthesegasreservoirs ermittelten Verlauf vollständig zu reproduzieren.

Die Anwendung der berechneten Parameter bleibt jedoch auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen begrenzt. Insbesondere kann die Hydroformylierung von 1-Octen bei einer anderen Rhodiumkonzentration nicht mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Koeffizienten korrekt beschrieben werden, da diese keine Informationen zur beobachteten

Abhängigkeit der Hydroformylierungsaktivität von der Katalysatorkonzentration (vgl. Abb. 5.13) beinhalten.

7 Zusammenfassung

In der Entwicklungsgeschichte der industriellen homogenen Katalyse stellt der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß (RCH/RP) einen Meilenstein dar, da er hohe Raum-Zeit-Ausbeuten mit einer einfachen Abtrennung und Rückführung des Katalysators kombiniert. Die zweiphasige Hydroformylierung von Olefinen mit einer Kohlenstoffkette größer als C_5 wurde jedoch aufgrund unwirtschaftlich niedriger Reaktionsgeschwindigkeiten bislang nicht industriell realisiert. Der Grund für die niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Verwendung höhermolekularer Olefine liegt in der geringen Löslichkeit des hydrophoben Eduktes in der wäßrigen Katalysatorlösung. Die Reaktion ist aufgrund der geringen flüssig/flüssig-Phasengrenzfläche stofftransportlimitiert.

Mikroemulsionen zeichnen sich durch ihre hohe Solubilisierungskapazität für polare und unpolare Substanzen sowie durch ihre große innere Phasengrenzfläche aus. Daher bieten sie sich deshalb als Medium für solche Reaktionen an, bei denen die Edukte nicht oder nur wenig ineinander löslich sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen in Mikroemulsionen als Reaktionsmedien untersucht. Als Katalysatorsystem kam der im RCH/RP-Verfahren verwendete Rhodium/TPPTS-Komplex zum Einsatz. Unter zahlreichen kommerziell erhältlichen ionischen und nichtionischen Tensiden konnten mit Alkylpolyoxethylaten (C_iE_j) die besten Ergebnisse hinsichtlich der Beschleunigung der Hydroformylierung erzielt werden.

Alkylpolyoxethylate sind Tenside mit einer ausgeprägten temperaturabhängigen Löslichkeit. Oberhalb der Inversionstemperatur werden hydrophile Alkylpolyoxethylate öllöslich. Daher können bei ternären Gemischen aus C_iE_j , Wasser und Olefin durch Veränderung der Temperatur Phasenübergänge des Typs $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$ bzw. $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ herbeigeführt und damit die für Mikroemulsionen typischen „Phasenfische“ erhalten werden. Anhand der Phasendiagramme wird der Einfluß diverser Faktoren auf das Verhalten der Mikroemulsion untersucht. Die Lage des Phasenfisches wird u.a. vom Ethoxyierungsgrad des Tensids und dessen Molmassenverteilung bestimmt. Je hydrophiler das Amphiphil, desto höher ist die zum Erreichen des Drei- bzw. Einphasengebietes benötigte Temperatur. Bei Verwendung verschiedener Olefine als Ölkomponekte werden mit zunehmender Hydrophobie des Öls ebenfalls höhere Temperaturen zur Phaseninversion benötigt. Im Hinblick auf die Verwendung als Reaktionsmedium wurden Phasendiagramme des Edukt- und des Produktsystems der Hydroformylierung von 1-Octen bestimmt. Es wurde beobachtet, daß der Phasenfisch der Produktmischung aufgrund der höheren

Hydrophilie von Nonanal wesentlich tiefer als der des Eduktsystems liegt. Nach vollständiger Reaktion und konstanter Temperatur liegt somit eine $\bar{2}$ -Mikroemulsion vor, aus der das Produkt durch Phasenumkehr gewonnen werden muß. Mit sehr hydrophilen Alkylpolyoxethylaten wird weder beim Edukt- noch beim Produktsystem ein Drei- bzw. Einphasengebiet gebildet. Der Zusatz von Elektrolyt hat keinen nennenswerten Einfluß auf das Phasenverhalten, wie es für Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden zu erwarten ist.

Die Untersuchung der Kinetik der Hydroformylierung in Systemen mit verschiedenen Tensiden zeigt, daß das Phasenverhalten der Mikroemulsionen keinen spezifischen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Gegenüber der Reaktion in tensidfreier füssig/flüssig-Dispersion läuft die Hydroformylierung von 1-Octen bei Zusatz eines Tensids stark beschleunigt ab. Erstaunlicherweise ergaben Experimente mit variablem Tensidmassenanteil, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit bei höheren Amphiphilkonzentrationen trotz zunehmender Phasengrenzfläche wieder abnimmt. Als Grund hierfür wird angenommen, daß das Tensid bei höheren Massenanteilen den Rhodiumkatalysator negativ beeinflusst. Der Vergleich der scheinbaren Aktivierungsenergien von Reaktionen bei verschiedenen Mikroemulsionszusammensetzungen mit denen der tensidfreien Dispersion zeigt, daß der chemische Teilschritt und nicht die Diffusion der Reaktanden die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion kontrolliert.

Der Einfluß der Katalysatorkonzentration wurde für Reaktionssysteme mit verschiedenen Tensidmassenanteilen untersucht. Unabhängig vom Tensidgehalt der Mikroemulsion zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Hydroformylierung bei etwa 100 ppm Rhodium ein Maximum durchläuft. Höhere Rhodiumkonzentrationen sind aufgrund der Bildung inaktiver Dimerspezies ungünstig. Eine Verdopplung des Ligand/Rhodium-Verhältnisses von 5:1 auf 10:1 beeinflusst weder die Geschwindigkeit der Hydroformylierung noch die Selektivität. Bei einer weiteren Erhöhung der Ligandenkonzentration wird jedoch ein Einbruch der Katalysatoraktivität registriert, was vermutlich auf die zunehmende Blockierung der Koordinationsstellen am Rhodiumkomplex zurückzuführen ist.

Der Gesamtdruck übt je nach Zusammensetzung des Synthesegases einen unterschiedlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung aus. Mit einer 1:1-Gasmischung ist mit zunehmendem Gesamtdruck ein überproportionaler Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Neben der Hydroformylierung von 1-Octen wird auch die Umsetzung der Isomerisierungsprodukte 2- und 3-Octen beschleunigt. Verwendet man hingegen einen Überschuß einer Gaskomponente, so wird die Geschwindigkeit der Hydroformylierung nur unwesentlich gesteigert. Neben 1-Octen als Modell-Olefin kamen in der Untersuchung der

Hydroformylierung auch isomere C₈-Olefine sowie 1-Dodecen und 1-Tetradecen zum Einsatz. Da die Aktivitäten bei Verwendung der höheren Alkene mit der Umsetzungsgeschwindigkeit von 1-Octen vergleichbar sind, kann geschlußfolgert werden, daß die Reaktion an der Phasengrenzfläche und nicht im Kern der Katalysatorphase stattfindet.

Beruhend auf den experimentellen Ergebnissen wurde ein formal-kinetischer Ansatz ermittelt, der den Zusammenhang zwischen makroskopisch beobachtbarer Reaktionsrate und den Einflußfaktoren wiedergibt. Die Modellierung der Reaktionskinetik erfolgte unter Annahme der Gültigkeit des Modells der drei Pseudophasen, welches die mikroheterogene Reaktionsmischung als System von drei Teilbereichen (Wasser-, Öl- und Tensidphase) auffaßt. Die Konzentration des Rhodiumkatalysators in der Tensidphase wird über einen Verteilungskoeffizienten beschrieben, während die Löslichkeiten der Gase experimentell bestimmt wurden. Die Ergebnisse der nicht-linearen Regression zeigen, daß sich die Kinetik der Hydroformylierung in Mikroemulsionen durch einen Langmuir-Hinshelwood-ähnlichen Geschwindigkeitsansatz beschreiben läßt.

Für das Reaktionsnetzwerk aus Haupt-, Parallel- und Folgereaktionen wurden entsprechende Differentialgleichungen aufgestellt und mit einer Marquardt-Optimierung mit integrierter Runge-Kutta-Integration die Gleichungen an den zeitlichen Verlauf der Stoffmengen der Edukte und Produkte angepaßt. Mit Hilfe der hierdurch berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Koeffizienten konnte zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Gesamtstoffmenge an Nonanal berechnet und mit dem aus der Druckabnahme des Versuchs unter gleichen Bedingungen experimentell ermittelten zeitlichen Verlauf der Aldehydstoffmenge verglichen werden. Sehr gute Übereinstimmungen wurden bei Experimenten mit einem Tensidmassenanteil von $\gamma = 1$ Gew.-% erhalten.

Versuche hinsichtlich der Wiederverwendbarkeit der Katalysatorlösung erwiesen sich mit der vorhandenen Glasapparatur als schwierig, da die Abtrennung der wäßrigen Phase bei erhöhter Temperatur erfolgen muß, jedoch der Katalysator bei Abwesenheit von Synthesegas deaktiviert. So ist trotz geringem Rhodiumaustrag in die organische Phase dennoch ein starker Aktivitätsverlust bei der Wiederverwendung der Katalysatorlösung zu beobachten. Ein Ziel für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sollte daher der Ausbau der Apparatur zu einer kontinuierlichen Anlage sein, um die Rückführung des Katalysators unter Synthesegasedruck zu untersuchen und somit aussagekräftigere Ergebnisse hinsichtlich der Katalysatorstabilität zu erzielen.

8 Literaturverzeichnis

- Ajjou, A. N., Alper, H., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), S. 1466-1468.
- Arhancet, J. P., Davis, M. E., Merola, J. S., Hanson, B. E., *Nature* **339** (1989), S. 454.
- Auch-Schwelk, B., Kohlpaintner, C., *Chem. in unserer Zeit* **35**(5) (2001), S.306-312.
- Bartik, T., Ding, H., Bartik, B., Hanson, B. E., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **98** (1995), S. 117-122.
- Bauer, F., Hüttinger, K. J., *Chem.-Ing.-Tech.* **50**(6) (1978), 477
- Behr, A., *Chemische Prozeßkunde*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1996.
- Behr, A., *Angewandte Homogene Katalyse*, Weiterbildungskurs der DECHEMA e.V., Universität Dortmund, 2000.
- Beletskaya, I. P., *Pure & Appl. Chem.* **69** (3) (1997), S. 471-476.
- Bergbreiter, D. E., Zhang, L., Mariagnanam, V. M., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993), S. 9295-9296.
- Bhanage, B. M., *Studies in hydroformylation of olefins using transition metal complex catalysts*, Dissertation Universität Pune (Indien), 1995.
- Bhanage, B. M., Divekar, S. S., Deshpande, R. M., Chaudhari, R. V., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **115** (1997), S. 247-257.
- Billig, E., Jamerson, J. D., Pruett, R. L., *J. Organomet. Chem.* **192** (1980), S. C49
- Bischof, F., Sommerfeld, M., *Chem.-Ing.-Tech.* **64**(2) (1992), S. 187-188.
- Bischoff, S., Kant, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000), S. 4808-4913.
- Bischoff, S., Kant, M., *Catalysis Today* **66** (2001), S. 183-189.
- Blagoeva, I. B., Gray, P., Ruasse, M.-F., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), S. 12638-12643.
- Bode, G., Lade, M., Schomäcker, R., *Chem. Ing. Tech.* **71** (1999), S. 877-881.
- Borrmann, T., Roesky, H., Ritter, U., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **153** (2000), S. 31-48.
- Brandt, M., *Mikroemulsionen mit Alkylpolyglycosiden als Reaktionsmedium*, Dissertation Technische Universität Braunschweig, 1998.
- Brezeninski, G., Mögel, H.-J., *Grenzflächen und Kolloide*, Akad. Verl., Heidelberg, 1993.
- Broxton, T. J., Christie, J. R., Dole, A. J., *J. Phys. Org. Chem.* **7** (1994) 437.

- Buhling, A., Kamer, P. D. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **98** (1995), S. 69-80.
- Buhling, A., Elgersma, J. W., Nkrumah, S., Kamer, P. D. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996), S. 21-2154.
- Buhling, A., Kamer, P. D. J., van Leeuwen, P. W. N. M., Elgersma, J. W., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **116** (1997a), S. 297-308.
- Buhling, A., Kamer, P. D. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *Organometallics* **16** (1997b), S. 3027-3037.
- Celanese GmbH (Bahrmann, H., Greb, W., Heymanns, P., Lappe, P., Müller, T., Szameitat, J., Wiebus, E.), DE 43 33 323 (1993a).
- Celanese GmbH (Bahrmann, H., Greb, W., Dämbkes, G., Heymanns, P., Kalbfell, H., Lappe, P., Springer, H., Mühlmann, E., Weber, J., Wiebus, E., Frohning, C.-D., Kappesser, H.), DE 43 33 324 (1993b).
- Celanese GmbH (Bahrmann, H., Greb, W., Heymanns, P., Lappe, P., Müller, T., Szameitat, J., Wiebus, E.), EP 0 646 563 (1994).
- Celanese Chemicals Europe GmbH (Bahrmann, H., Schulte, M.), DE 197 56 945 C2 (1997).
- Chan, A., Shieh, H., Hill, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983), S. 688-689.
- Chang, B. H., Coil, P. C., Brown, M. J., Barnett, K. W., *J. Organomet. Chem.* **270** (1984), S. C23.
- Chaudhari, R. V., Bhattacharya, A., Bhanage, B. M., *Catal. Today* **24** (1995), S. 123-133.
- Chaudhari, R. V., Jayasree, P., Gupte, S. P., Delmas, H., *Chem. Eng. Sci.* **52** (21/22) (1997), S. 4197-4203.
- Chaudhari, R. V., Seayad, A., Jayasree, S., *Catalysis Today* **66** (2001), S. 371-380.
- Chemical & Engineering News, October 18th (1999).
- Chemical News Flash, <http://www.chemicalnewsflash.de/de/news/240401/news2.htm> (Stand: 15.11.2001).
- Chen, J., Alper, H., *J. Am Chem. Soc.* **119** (1997), S. 893-895.
- Chen, R., Liu, X., Jin, Z., *J. Organomet. Chem.* **571** (1998), S., 201-204.
- Chen, H., Li, Y., Chen, J., Cheng, P., He, Y., Li, X., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **149** (1999) 1-6.

- Chen, R., Jiang, J., Wang, Y., Jin, Z., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **149** (1999b), S. 113-117.
- Cheprakov, A. V., Ponomareva, N. V., Beletskaya, I. P., *J. Organomet. Chem.* **486** (1995), S. 297-300.
- Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- Cornils, B., Herrmann, W. A., Eckl, R. W., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **116** (1997), S. 27-33.
- Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- De Gennes, P. G., Taupin, C., *J. Phys. Chem.* **86** (1982), S. 2294-2304.
- Deshpande, R. M., Chaudhari, R. V., *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988), S. 1996-2002.
- Deshpande, R. M., Chaudhari, R. V., *Journal of Catalysis* **115** (1989), S. 326-336.
- Deshpande, R. M., Purwanto, Delmas, H., Chaudhari, R. V., *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996), S. 3927-3933.
- Deshpande, R. M., Purwanto, Delmas, H., Chaudhari, R. V., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **126** (1997), S. 133-140.
- Ding, H., Hanson, B. E., Bartik, T. und Bartik, B., *Organometallics* **13** (1994), S. 3761-3763.
- Divekar, S. S., Deshpande, R. M., Chaudhari, R. V., *Catal. Lett.* **21** (1993), S. 191-200.
- Dörfler, H.-D., *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Weinheim, 1994.
- Dror, Y., Manassen, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1981), S. 887.
- Elf Atochem S. A. (Monflier, E., Bourdauducq, P., Couturier, J.-L.), US 5 345 007 (1994).
- Eniricerche S.p.A., (Tinucci, L., Platone, E.), EP 0 380 154 (1990).
- Evans, D., Yagupsky, G., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. A* (1968), S. 2660-2665.
- Evans, D. F., Wennerström, H., *The Colloidal Domain*, VCH Publishers, New York, 1994.
- Fell, B., Papadogianakis, G., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **66** (1991), S. 143-154.
- Fell, B., Papadogianakis, G., Konkol, W., Weber, J., Bahrmann, H., *J. Prakt. Chem.* **335** (1993), S. 75-82.
- Fell, B., Schobben, C., Papadogianakis, G., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **101** (1995), S. 179-186.

- Fell, B., *Tenside Surf. Det.* **35**(5) (1998), S. 326-337.
- Fendler, J. H., Fendler, E. J., *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.
- Freemantle, M., *Chem. Eng. News* **September 3** (2001), S: 41-43.
- García-Río, L., Leis, J. R., Mejuto, J. C., *J. Phys. Chem.* **100** (1996), S. 10981-10988.
- Goedheijt, M. S., Hanson, B. E., Reek, J. N. H., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), S. 1650-1657.
- Gottwald, W., *GC für Anwender*, VCH Weinheim 1995.
- Grassert, I., Paetzold, E., Oehme, G., *Tetrahedron* **49** (1993), S. 6605.
- Hablot, I., Jenck, J., Casamatta, G., Delmas, H., *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992), S. 1267.
- Hanke, V. R., Knoche, W., Dutkiewicz, E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**(9) (1987), 2847-2856.
- Hanson, B. E., Ding, H., Kohlpaintner, C. W., *Catalysis Today* **42** (1998), S. 421-429.
- Hao, J., *J. Dispersion Sci. Tech.* **21**(1) (2000), S. 19-30.
- Haumann, M., *Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mikroemulsionen*, Vortrag auf dem XXXIV. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 21.-23. März 2001.
- He, Z., Lugan, N., Neibecker, D., Methieu, R., Bonnet, J. J., *J. Organomet. Chem.* **426** (1992), S. 247.
- Heck, R. F., Breslow, D. S., *Chem. Ind. (London)* (1960), S. 467.
- Heck, R. F., Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961), S. 4023.
- Herrmann, W. A., Kohlpaintner, C. W., *Angew. Chem.* **105** (1993), S. 1588-1609.
- Herrmann, W. A., Kohlpaintner, C. W., Manetsberger, R. B., Bahrmann, H., Kottmann, H., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **97** (1995), S. 65-72.
- Herrmanns, P., Hydroformylierung von Buta-1,3-dien und Buta-1,3-dien-haltigen C₄-Pyrolyseschnitten im wässrig/organischen Zweiphasensystem, *Dissertation*, TH Aachen, 1995.
- Hoar, T. P., Schulman, J. H., *Nature* **152** (1943), S. 102-103.
- Hoechst AG (Bahrmann, H., Cornils, B., Konkol, W., Lipps, W.), EP 0 163 234 B1 (1985).

- Hoechst AG (Bahrmann, H., Cornils, B., Konkol, W., Lipps, W.), EP 0 157 316 B1 (1985b).
- Hoechst AG (Bahrmann, H., Lappe, P.), EP 0 602 463 B1 (1993).
- Hoechst AG (Bogdanovic, S., Kühlein, K.), DE 197 42 305 A1 (1997).
- Hoechst AG (Bogdanovic, S., Frohning, C.-D., Bahrmann, H.), DE 197 00 804 C1 (1997b).
- Horváth, I., Kastrup, R. V., Oswald, A. A., Mozeleski, E. J., *Catal. Lett.* **2** (1989), S. 85.
- Horváth, I. T., *Catal. Lett.* **6** (1990), S. 43.
- Horváth, I., *Acc. Chem. Res.* **31** (1998), S. 641-650.
- Hüttinger, K. J., Schengk, J. R., *Chem.-Ing.-Tech.* **53**(7) (1981), S. 574-575.
- IFP - Institut Française du Petrole (Chauvin, Y., Olivier, H., Mußmann, L.), EP 776 880 B1 (1997).
- Jessop, P. G., Ikariya, T., Noyori, R., *Chem. Rev.* **99** (1999), S. 475-493.
- Jin, Z., Yan, Y., Zuo, H., Fell, B., *J. Prakt. Chem.* **338** (1996), S. 124-128.
- Johnson Matthey plc (Russel, M. J. H., Murrer, B. A.), DE 31 35 127 C2 (1981).
- Jung, J., Knacke, O., Neuschütz, D., *Chem.-Ing.-Tech.* **43** (1971), S. 112-116.
- Kahlweit, M., *Science* **240** (1988), S. 617-621.
- Kahlweit, M., *Tenside Surf. Det.* **30** (1993), S. 83-89.
- Kahlweit, M., Strey, R., *Angew. Chem.* **97** (1985), S. 655-669.
- Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D., Firman, P., *Langmuir* **4** (4) (1988), S. 785-790.
- Kainz, S., Koch, D., Baumann, W., Leitner, W., *Angew. Chem.* **109** (1997), S. 1699-1701.
- Kalck, P., Escaffre, P., Serein-Spiau, F., Thorez, A., Besson, B., Colleuille, Y., Perron, R., *New J. Chem.* **12** (1988), S. 687.
- Kalck, P., Peres, Y., Jenck, J., *Adv. Organomet. Chem.* **32** (1991), S. 121.
- Kalck, P., Miquel, L., Dessoudeix, M., *Catalysis Today* **42** (1998), S. 431-440.
- Keim, W., *Chem.-Ing.-Tech.* **56** (1984), S. 850-853.
- Knickerbocker, B. M., Pesheck, C. V., Scriven, L. E., Davis, H. T., *J. Phys. Chem.* **83** (1979), S. 1984-1990.

- Knoche, W., Schomäcker, R., *Reactions in Compartmentalized Liquids*, Springer Verlag Berlin, 1989.
- Kohlpainter, C. W., *Wasserlösliche Katalysatoren und Liganden: Synthese, Reindarstellung, Abbauverhalten und Einsatz in der großtechnischen Hydroformylierung*, Dissertation, TU München, 1992.
- Krauter, J. G., E., *Wasserlösliche Katalysatoren und Phosphane: Synthese, Eigenschaften und Einsatz in CC-Kupplungsreaktionen und der Hydroformylierung interner kurzkettiger Olefine*, Dissertation, TU München, 1998.
- Kulpe, J. A., *Wasserlösliche Rhodium-Komplexe des Liganden Tris(m-sulfonatophenyl)-phosphan Trinatriumsalz*, Dissertation, TU München, 1989.
- Kurary Ind. (Yoshimura, N., Tamura, M.), US 4.334.117 (1982).
- Kurary Ind. (Yoshimura, N., Tokitoh, Y.), EP 0223 103 (1986)
- Küthi, P., Luisi, P. L., J. Am. Chem. Soc. 106 (1984), S. 7285-7286.
- Lade, M., *Charakterisierung von Mikroemulsionen aus technischen nichtionischen Tensiden*, Dissertation TU Berlin, 2000.
- Larpent, C., Bernard, E., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992), S. 535-536.
- Larpent, C., Dabard, R., Patin, H., Inorg. Chem. **26** (1987), S. 2922-2924.
- Leckel, D. O., *Mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung von Leinöl und Leinölfettsäure-methylestern mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl-tert.-Phosphan-Komplekxkatalysatorsystemen*, Dissertation RWTH Aachen, 1993.
- Lekhal, A., Chaudhari, R. V., Wilhelm, A. M., Delmas, H., Catal. Today **24** (1999), S. 165-272.
- Leisner, D., *Kinetik nukleophiler Reaktionen mit Benzylbromid in Mikroemulsionen*, Dissertation Universität Bielefeld, 1996.
- Manetsberger, R. B., *Wasserlösliche Phosphane: Herstellung, Charakterisierung und Verwendung von Rhodium-Komplexen in der Hydroformylierung*, Dissertation TU München, 1994.
- Matsui, Y., Orchin, M., J. Organomet. Chem. **244** (1983), S. 369-373.
- Meessen, P., Vogt, D., Keim, W., J. Organomet. Chem. **551** (1998), S. 156-170.
- Monflier, E., Blouet, E., Barboux, Y., Mortreux, A., Angew. Chem. **106** (1994), S. 2183-2185.

- Monflier, E., Bourdauducq, P., Couturier, J.-L., Kervennal, J., Mortreux, A., *Appl. Catal. A: General* **131** (1995), S. 167-178.
- Monflier, E., Bourdauducq, P., Couturier, J.-L., Kervennal, J., Suisse, I., Mortreux, A., *Catal. Lett.* **34** (1995a), S. 201-212.
- Monflier, E., Fremy, G., Castanet, Y., Mortreux, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**(20) (1995b), S. 2269-2271.
- Monflier, E., Tilloy, S., Tilloy, S., Castanet, Y., Mortreux, A., *Tetrahedron Lett.* **36**(52) (1995c), S. 9481-9484.
- Monflier, E., Tilloy, S., Bertroux, F., Castanet, Y., Mortreux, A., *New. J. Chem.* **21** (1997), S. 857-859.
- Murthy, K. S., Rippie, E. G., *J. Pharm. Sci.* **59** (1979), S. 459.
- Nair, V. S., Mathew, S. P., Chaudhari, R. V., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **143** (1999), S. 99-110.
- Nalesnik, T. E., Freudenberger, J. H., Orchin, M., *J. Organomet. Chem.* **236** (1982), S. 95.
- Oehme, G., Grassert, I., Ziegler, S., Meisel, R., Fuhrmann, H., *Catalysis Today* **42** (1998) 459-470.
- Oehme, G., Grassert, I., Paetzold, E., Meisel, R., Drexler, K., Fuhrmann, H., *Coord. Chem. Rev.* **185-186** (1999), S. 585-600.
- Onoda, T., *Chemtech* **23**(9) (1993), S. 34-37.
- Oro, L. A., Pinillos, M. T., Royo, M., Pastor, E., *J. Chem. Res. Synop.* (1984), S. 206.
- Oxeno Olefinchemie GmbH (Wiese, K.-D., Protzmann, G., Koch, J., Röttger, D., Trocha, M.), DE 199 25 384 A1 (1999).
- Oxeno Olefinchemie GmbH, <http://www.oxeno.de> (Stand: 15.11.2001)
- Paetzold, E., Oehme, G., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **152** (2000), S. 69-76.
- Paulik, F. E., *Catal. Rev.* **6** (1972), S. 49.
- Protzmann, G., Wiese, K.-D., *Erdöl, Erdgas, Kohle* **117**(5) (2001), S. 235-240.
- Pruett, R. L., *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979), S. 1.
- Purwanto, Deshpande, R. M., Chaudhari, R. V. und Delmas, H., *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996), S. 1414-1417.

- Purwanto, P., Delmas, H., *Catalysis Today* **24** (1995), S. 135-140.
- Rathke, J. W., Klingler, R. J., Krause, T. R., *Organometallics* **10** (1991), S. 1350.
- Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH Weinheim, 1990.
- Robert, F., Oehme, G., Grassert, I., Sinou, D., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **156** (2000), S. 127-132.
- Royo, M., Melo, F., Manrique, A., Oro, L., *Transition Met. Chem.* **7** (1982), S. 44-49.
- Ruckenstein, E., *Langmuir* **12** (1996), S. 6351-6353.
- Ruhrchemie AG (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.) (Roelen, O.), DE 849 548 (1938).
- Ruhrchemie AG (Bahrmann, H., Cornils, B., Konkol, W., Lipps, W.), DE 3 412 335 A1 (1984).
- RWE-DEA AG (Koch, H., Schomäcker, R., Haumann, M.), DE 198 22 968 A1 (1998).
- Sanchez-Delgado, R. A., Rosales, M., Esteruelas, M. A., Oro, L. A., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **96** (1995), S. 231.
- Schomäcker, R., *Die Grundlage der Anwendung von Mikroemulsionen als Lösemittel für chemische Reaktionen*, Habilitationsschrift Universität Köln, 1990.
- Schomäcker, R., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40**(12) (1992), S. 1344-1352.
- Schomburg, G., *Gas Chromatography*, VCH Weinheim 1990.
- Schulman, J. H., Stokenius, W., Prince, L. M., *J. Phys. Chem.* **63** (1959), S. 1677.
- Schwuger, M. J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1996.
- Schwuger, M. J., Stickdorn, K., Schomäcker, R., *Chem. Rev.* **95** (1995), S. 849-864.
- Selent, D., Hess, D., Wiese, K.-D., Rättger, D., Kunze, C., Börner, A., *Angew. Chem.* **113** (2001), S. 1739-1741.
- Shield, J., Ferguson, H., Hatton, T., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **25** (1986)
- Shinoda, K., Takeda, H., *J. Coll. Interface Sci.* **32**(4) (1970), S. 642-646.
- Sottmann, T., *Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen*, Dissertation Universität Köln, 1997.

- Spooncer, W. W., Jones, A. C., Slaugh, L. H., *J. Organomet. Chem.* **18** (1969), S. 327.
- Standard Oil Development Company (Parker, P. T.), GB 708 441 (1951).
- Stickdorn, K., Schwuger, M. J., Schomäcker, R., *Tenside Surf. Det.* **31** (4) (1994), S. 218-228.
- Süss-Fink, G., *Adv. Chem. Ser.* **230** (1992), S. 419.
- Tilloy, S., Monflier, E., Bertoux, F., Castanet, Y., Mortreux, A., *New. J. Chem.* **21** (1997), S. 857.
- Tjandra, D., Lade, M., Wagner, O., Schomäcker, R., *Chem. Eng. Technol.* **21** (1998) S. 666-670.
- Turner, A. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69 (1983), S. 594.
- Ullmann`s Encyclopedia of industrial Chemistry, Wiley-VCH 6th Ed., 2001.
- Union Carbide Corporation (Billig, E., Abatjoglou, A. G., Bryant, D. R., Murray, R. E., Mather, J. M.), US 4 599 206 (1984).
- Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corp. (Abatjoglou, A. G., Bryant, D. R., Peterson, R. R.), US 5 180 854 (1992).
- van der Veen, L. A., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *Angew. Chem.* **111** (1999a), S. 349-351.
- van der Veen, L. A., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *Organometallics* **18** (1999b), 4765-4777.
- van Leeuwen, P. W. N. M., Claver, C., *Rhodium catalyzed hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- van Rooy, A., Orij, E. N., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., *Organometallics* **14** (1995), S. 34-43.
- van Vyve, F., *Étude de l'Hydroformylation catalytique d'Olefins en Système micellaire inverse*, Dissertation EPFL Lausanne, 1998.
- van Vyve, F., Renken, A., *Catalysis Today* **48** (1999), S. 237-243.
- Vöckler, R., *Über Reaktionen im Mikroemulsionen: Untersuchungen zur Reaktionskinetik und Reaktionsmechanismus der Alkylierung von 2-Benzylindan-1,3-dion mit Benzylbromid und Modellierung des Edukt-Einflusses auf die Mikroemulsionsstabilität*, Dissertation Universität Leipzig, 1996.

- Wachsen, O., Himmler, K., Cornils, B., *Catalysis Today* **42** (1998), S. 373-379.
- Waffenschmidt, H., *Zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten*, Dissertation RWTH Aachen, 2000.
- Wagner, O., *Reaktionsführung in Mikroemulsionen*, Dissertation TU Clausthal, 1994.
- Wang, Y., Jiang, J., Zhang, R., Liu, X., Jin, Z., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **157** (2000), S. 111-115.
- Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim (1985)
- Wiebus, E., Cornils, B., *Chem.-Ing.-Tech.* **66** (1994), S. 916-923.
- Wiebus, E., Mitteilung bei der Exkursion des Institutes für Technische Chemie der TU Braunschweig bei der Celanese AG, Oberhausen, 1998.
- Xia, Z., *Neuer Zugang Katalysatorkreislauf bei der Hydroformylierung und Hydrocarboxylierung höhermolekularer Olefine. Untersuchungen zur Ethoxylierung von Laurylalkohol*, Dissertation RWTH Aachen, 1996.
- Yang, F. X., Russel, A. J., *Biotechnology & Bioengineering* **47**(1) (1995), S. 60-70.
- Young, C. L., in *Solubility Data Series* Vol. **43**, Pergamon Press Oxford (1990), S. 98-99.
- Zana, R., *Heterog. Chem. Rev.* **1** (1994), S. 145-157.
- Zheng, X., Jiang, J., Liu, X., Jin, Z., *Catalysis Today* **44** (1998), S. 175-182.
- Zlokarnik, M., *Chem. Ing. Tech.* **63** (1991), S. 994-999.

Anhang:

Verzeichnis der Experimente

Anhang: Verzeichnis der Experimente

Nr.	Tensid	α [%]	γ [%]	w(Rh) [ppm]	T [K]	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	P:Rh [-]	Rühredrehzahl [min ⁻¹]	Bemerkungen
1	-	60	0	500	323	35	35	5	1200	
2	-	60	0	500	343	35	35	5	1200	
3	-	60	0	500	353	35	35	5	1200	
4	-	60	0	100	373	35	35	10	1000	
5	Lutensol ON 30	60	15	100	373	35	35	10	1000	
6	Lutensol ON 50	60	15	100	373	35	35	10	1000	
7	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	
8	Lutensol ON 80	60	15	100	373	35	35	10	1000	
9	Lutensol ON 110	60	15	100	373	35	35	10	1000	
10	Dehydrol LT 7	60	15	100	373	35	35	10	1000	
11	EtOH	60	15	100	373	35	35	10	1000	
12	Lutensol ON 110	60	15	100	373	35	35	10	1000	mit Ethanol
13	Lutensol ON 70	60	0,25	100	373	35	35	10	1000	
14	Lutensol ON 70	60	0,5	100	373	35	35	10	1000	
15	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
15a	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
16	Lutensol ON 70	60	3	100	373	35	35	10	1000	
17	Lutensol ON 70	60	5	100	373	35	35	10	1000	
18	Lutensol ON 70	60	10	100	373	35	35	10	1000	
19	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	
19a	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	
20	Lutensol ON 70	60	20	100	373	35	35	10	1000	
21	Lutensol ON 70	60	22	100	373	35	35	10	1000	
22	Lutensol ON 70	60	25	100	373	35	35	10	1000	
23	Lutensol ON 80	60	0,25	500	353	35	35	5	1200	

Nr.	Tensid	α [%]	γ [%]	w(Rh) [ppm]	T [K]	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	P:Rh [-]	Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	Bemerkungen
24	Lutensol ON 80	60	0,5	500	353	35	35	5	1200	
25	Lutensol ON 80	60	1	500	353	35	35	5	1200	
26	Lutensol ON 80	60	3	500	353	35	35	5	1200	
27	Lutensol ON 80	60	5	500	353	35	35	5	1200	
28	Lutensol ON 80	60	8	500	353	35	35	5	1200	
29	Lutensol ON 80	60	15	500	353	35	35	5	1200	
30	Lutensol ON 80	60	20	500	353	35	35	5	1200	
31	Lutensol ON 80	60	28	500	353	35	35	5	1200	
32	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	400	
33	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	600	
34	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1200	
35	Lutensol ON 70	60	20	100	373	35	35	10	800	
36	Lutensol ON 70	60	20	100	373	35	35	10	1000	
37	Lutensol ON 70	60	20	100	373	35	35	10	1200	
38	Lutensol ON 80	60	1	500	353	35	35	5	900	
39	Lutensol ON 80	60	1	500	353	35	35	5	1050	
40	Lutensol ON 80	60	1	500	353	35	35	5	1300	
41	Lutensol ON 80	60	1	500	353	35	35	5	1500	
42	Lutensol ON 70	60	15	100	353	35	35	10	1000	
43	Lutensol ON 70	60	15	100	363	35	35	10	1000	
44	Lutensol ON 70	60	15	100	383	35	35	10	1000	
45	Lutensol ON 70	60	15	100	393	35	35	10	1000	
46	Lutensol ON 70	60	1	100	353	35	35	10	1000	
47	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
47a	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
48	Lutensol ON 70	60	1	100	383	35	35	10	1000	
49	Lutensol ON 70	60	15	25	373	35	35	10	1000	
50	Lutensol ON 70	60	15	150	373	35	35	10	1000	

Nr.	Tensid	α [%]	γ [%]	w(Rh) [ppm]	T [K]	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	P:Rh [-]	Rührehdrehzahl [min ⁻¹]	Bemerkungen
51	Lutensol ON 70	60	15	200	373	35	35	10	1000	
52	Lutensol ON 70	60	15	493	373	35	35	10	1000	
53	Lutensol ON 70	60	20	29	373	35	35	10	1000	
54	Lutensol ON 70	60	20	55	373	35	35	10	1000	
55	Lutensol ON 70	60	20	150	373	35	35	10	1000	
56	Lutensol ON 70	60	20	200	373	35	35	10	1000	
56a	Lutensol ON 70	60	20	200	373	35	35	10	1000	
57	Lutensol ON 70	60	20	300	373	35	35	10	1000	
58	Lutensol ON 70	60	10	50	373	35	35	10	1000	
59	Lutensol ON 70	60	10	150	373	35	35	10	1000	
60	Lutensol ON 70	60	1	150	373	35	35	10	1000	
61	Lutensol ON 70	60	1	200	373	35	35	10	1000	
62	Lutensol ON 70	60	1	300	373	35	35	10	1000	
63	Lutensol ON 70	60	1	493	373	35	35	10	1000	
64	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	5	1000	
65	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10 ^{*)}	1000	*) 50 % TPPOTS
66	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	20	1000	
67	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	20 ^{*)}	1000	*) 50 % TPPOTS
68	Lutensol ON 70	60	15	100	373	20	20	10	1000	
69	Lutensol ON 70	60	15	100	373	22,5	22,5	10	1000	
70	Lutensol ON 70	60	15	100	373	25	25	10	1000	
71	Lutensol ON 70	60	15	100	373	30	30	10	1000	
72	Lutensol ON 70	60	15	100	373	40	40	10	1000	
73	Lutensol ON 70	60	15	100	373	45	45	10	1000	
73a	Lutensol ON 70	60	15	100	373	45	45	10	1000	
74	Lutensol ON 70	60	15	100	373	13,3	26,7	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
75	Lutensol ON 70	60	15	100	373	16,7	33,3	10	1000	CO:H ₂ = 2:1

Nr.	Tensid	α [%]	γ [%]	w(Rh) [ppm]	T [K]	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	P:Rh [-]	Rühredrehzahl [min ⁻¹]	Bemerkungen
76	Lutensol ON 70	60	15	100	373	18,3	36,7	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
77	Lutensol ON 70	60	15	100	373	20	40	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
78	Lutensol ON 70	60	15	100	373	21,7	43,3	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
79	Lutensol ON 70	60	15	100	373	23,3	46,7	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
80	Lutensol ON 70	60	15	100	373	26,7	53,3	10	1000	CO:H ₂ = 2:1
81	Lutensol ON 70	60	15	100	373	32,45	17,55	10	1000	CO:H ₂ = 1:2
82	Lutensol ON 70	60	15	100	373	38,93	21,06	10	1000	CO:H ₂ = 1:2
83	Lutensol ON 70	60	15	100	373	42,18	22,82	10	1000	CO:H ₂ = 1:2
84	Lutensol ON 70	60	15	100	373	45,42	24,58	10	1000	CO:H ₂ = 1:2
85	Lutensol ON 70	60	15	100	373	20	30	10	1000	
86	Lutensol ON 70	60	15	100	373	20	40	10	1000	
87	Lutensol ON 70	60	15	100	373	20	60	10	1000	
88	Lutensol ON 70	60	15	100	373	30	20	10	1000	
89	Lutensol ON 70	60	15	100	373	40	20	10	1000	
90	Lutensol ON 70	60	15	100	373	60	20	10	1000	
91	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	85 % Octen im Öl
92	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	75 % Octen im Öl
93	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	65 % Octen im Öl
94	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	40 % Octen im Öl
95	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	2-Octen
96	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	Cycloocten
97	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	α -Diisobutylen
98	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	1-Dodecen
99	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	1-Tetradecen
100	Lutensol ON 70	60	15	100	373	35	35	10	1000	
101	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
101a	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 101

Nr.	Tensid	α [%]	γ [%]	w(Rh) [ppm]	T [K]	p(H ₂) [bar]	p(CO) [bar]	P:Rh [-]	Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	Bemerkungen
101b	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 101a
101c	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 101b
102	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	
102a	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 102
102b	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 102a
102c	Lutensol ON 70	60	1	100	373	35	35	10	1000	Katalysatorlösung von 102b
103	Lutensol ON 80	60	0,25	500	373	35	35	5	1200	
104	Lutensol ON 80	60	1	500	343	35	35	5	1200	
105	Lutensol ON 80	60	1	500	366	35	35	5	1200	
106	Lutensol ON 80	60	1	500	373	35	35	5	1200	
107	Lutensol ON 80	60	1	500	383	35	35	5	1200	
108	Lutensol ON 80	60	1	500	393	35	35	5	1200	
109	Lutensol ON 110	60	1	500	343	35	35	5	1200	
110	Lutensol ON 110	60	1	500	383	35	35	5	1200	
111	Lutensol ON 80	60	0,25	500	373	35	35	5	1200	Katalysatorlösung von 103
111a	Lutensol ON 80	60	0,25	500	373	35	35	5	1200	Katalysatorlösung von 111
112	Lutensol ON 70	60	15	100	373	53,3	26,7	10	1000	CO:H ₂ = 1:2
113	Lutensol ON 70	60	1	100	393	40	40	10	1000	

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname	Miyagawa, Christian
Geburtsdatum	28. Juni 1971
Geburtsort	Heidelberg
Familienstand	verheiratet

Bildungsgang

1977 - 1979	Strahlenberger Grundschule Schriesheim (Rhein-Neckar-Kreis)
1980 - 1989	Deutsche Schule La Paz, Bolivien
Oktober 1989	Deutsche Allgemeine Hochschulreife
August 1990 - Oktober 1990	Volkswirtschaftslehre an der Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile
April 1991 - März 1997	Studium der Chemie an der Technischen Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig
Oktober 1994 - März 1995	Auslandsstudium am Department of Chemistry der University of Leicester, England
Oktober 1996 - März 1997	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Thema: Untersuchung organisch-chemischer Reaktionen in Mikroemulsionen Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe Hochschulabschluß: Diplom
Seit Juli 1997	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe
Seit Juli 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig